

Laserspektroskopische Untersuchung  
von druckinduzierten Effekten  
an Absorptionslinien des Formaldehyds  
im ultravioletten Spektralbereich

vorgelegt von  
Diplom Physiker  
Marc Schulz  
aus Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften –  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –  
genehmigte Dissertation.

Promotionsausschuss

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Erwin Sedlmayr

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Dieter Zimmermann  
Prof. Dr. rer. nat. Peter Zimmermann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25. Juni 2004

Berlin 2004  
D 83



# **Laserspektroskopische Untersuchung von druckinduzierten Effekten an Absorptionslinien des Formaldehyds im ultravioletten Spektralbereich**

*Dissertation von Dipl.-Phys. Marc Schulz, Berlin, 2004-05-21*

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse zu druckinduzierten Änderungen der Linienform von Absorptionslinien des Formaldehyds vorgestellt. Mit einem Lasersystem, bestehend aus einem kontinuierlichen Farbstofflaser und einem Frequenzverdopplungsring, und einer Multireflexionszelle des Herriott-Typs wurden Linien der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande und der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande des Übergangs vom  $\tilde{X}^1A_1$ -Grundzustand in den elektronisch angeregten  $\tilde{A}^1A_2$ -Zustand im Bereich von  $29\,580\text{ cm}^{-1}$  bis  $30\,750\text{ cm}^{-1}$  mit hoher Auflösung spektroskopiert.

Die Druckabhängigkeit der Linienformen wird bei Anpassung mit Rautianmodelfunktionen, die die Linieneinengung als Folge von geschwindigkeitsändernden Stößen berücksichtigen, erfolgreich wiedergegeben. Damit konnte erstmals eine Linieneinengung für Formaldehyd nachgewiesen werden.

Für fünf Linien aus beiden Banden wurden die Verbreiterungs-, Verschiebungs- und Einengungskoeffizienten durch die Fremdgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon, sowie Sauerstoff, Stickstoff und Luft auf ihre Gas- und Quantenzahlabhängigkeit untersucht. Damit liegen erstmals systematische Untersuchungen für elektronische Übergänge des Formaldehyds vor.

Für 16 Linien des  $^pQJ_0$ -Zweigs der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande wurde die Linienverbreiterung durch Luft bestimmt. Es zeigt sich ein gegenüber reinen Rotations-Schwingungsübergängen im Infraroten zu größeren  $J$ -Werten verschobenes Maximum der Linienverbreiterung. Die absoluten Werte der Verbreiterungsparameter unterscheiden sich nur geringfügig.

Der Nachweis geringer Formaldehydkonzentrationen gelingt mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Aufbau bis zu einer Nachweisgrenze von 0.2 ppm. Damit sind Konzentrationen unterhalb des MAK-Wertes von 0.5 ppm nachweisbar.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2. Frequenzverdopplung</b>	<b>10</b>
2.1. Frequenzverdopplung in optisch nichtlinearen Medien . . . . .	10
2.2. Berechnung der harmonischen Leistung . . . . .	14
2.3. Erhöhung der Fundamentalleistung im externen Resonator . . . . .	16
<b>3. Rotationsspektren von Molekülen</b>	<b>19</b>
3.1. Hamiltonoperator in Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	19
3.2. Rotationsenergie . . . . .	20
3.3. Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge . . . . .	28
3.4. Linienintensitäten . . . . .	31
3.5. Absorptionsspektren . . . . .	32
<b>4. Linienverbreiterung</b>	<b>37</b>
4.1. Verbreiterungsmechanismen . . . . .	37
4.2. Mathematische Modellierung von Linienprofilen . . . . .	45
<b>5. Formaldehyd</b>	<b>47</b>
5.1. Elektronische Konfiguration . . . . .	47
5.2. Normalschwingungen . . . . .	50
5.3. Rotationsstruktur . . . . .	52
5.4. Elektrische Dipolübergänge . . . . .	52
5.5. Druckverbreiterung und Druckverschiebung in Formaldehyd . . . . .	54
<b>6. Experimenteller Aufbau</b>	<b>58</b>
6.1. Lasersystem . . . . .	58
6.1.1. Farbstofflaser . . . . .	58
6.1.2. Frequenzverdopplungsring . . . . .	60
6.2. Absorptionzelle . . . . .	69

---

6.2.1. Optischer Aufbau . . . . .	69
6.2.2. Gassystem . . . . .	74
6.3. Datenerfassung und Messsteuerung . . . . .	79
<b>7. Messungen</b>	<b>82</b>
7.1. Vorbereitende Untersuchungen . . . . .	82
7.1.1. Aufnahme eines Übersichtsspektrums . . . . .	82
7.1.2. Photodissoziation des Formaldehyds . . . . .	85
7.2. Messung der Linienverbreiterung und -verschiebung durch Fremdgase	86
<b>8. Auswertung</b>	<b>90</b>
8.1. Datenumwandlung und Frequenzzuordnung . . . . .	90
8.2. Datenanpassung . . . . .	93
8.3. Vergleich von Rautian-, Galatry- und Voigtprofil . . . . .	99
8.4. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse . . . . .	102
8.5. Messfehler . . . . .	102
<b>9. Ergebnisse</b>	<b>106</b>
9.1. Linienparameter für Edelgase als Störgas . . . . .	106
9.2. Linienparameter für zweiatomige Moleküle als Störgas . . . . .	112
9.3. Nachweisempfindlichkeit in Luft . . . . .	118
<b>10. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>A. Tabellen und Bilder</b>	<b>125</b>
<b>B. Absorptionsspektrum der <math>2^2_0\ 4^1_0</math>-Bande</b>	<b>127</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>132</b>
<b>Danksagung</b>	<b>137</b>

# 1. Einleitung

Formaldehyd ist in allen Bereichen der Troposphäre ein wichtiges Zwischenprodukt der Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen biogenen und anthropogenen Ursprungs. In den oberen Schichten der Troposphäre, wo die Methankonzentration wesentlich größer als die anderer Kohlenwasserstoffe ist, stellt die Methanoxidation die Hauptquelle für Formaldehyd dar. An der Erdoberfläche entsteht es zusätzlich bei der Oxidation von Isopren und Terpenen biologischen Ursprungs. Desweiteren wird es bei unvollständigen Verbrennungsprozessen erzeugt. [HFSH97]

Bei der Zersetzung des Formaldehyds in der Atmosphäre durch Photodissoziation oder Reaktion mit OH-Radikalen entsteht das OH<sub>2</sub>-Radikal und Kohlenmonoxid (CO). Genaue atmosphärische Konzentrationsbestimmungen von Formaldehyd können dabei helfen, photochemische Modelle der Troposphäre zu überprüfen und die Massenflüsse von OH- und OH<sub>2</sub>-Radikalen zu verstehen.

In der Methanoxidation bei NO-Konzentrationen über 0.05 ppb wird NO in NO<sub>2</sub> umgewandelt. NO<sub>2</sub> wiederum erzeugt aus Sauerstoff Ozon. Das Kohlenmonoxid aus der Zersetzung des Formaldehyds reduziert HO-Radikale in der Luft zu Wasserstoffradikalen, die mit Sauerstoff HO<sub>2</sub>-Radikale bilden. Diese Radikale können ihrerseits NO<sub>2</sub> zu NO reduzieren. [Blu] Formaldehyd ist somit indirekt vielfältig an der anthropogenen Ozonerzeugung beteiligt.

Atmosphärische Konzentrationen von Formaldehyd in unbelasteter Luft liegen bei 1.5 ppb. In Stadtnähe steigt sie auf über 10 ppb.

Als Bestandteil von interstellaren Nebeln und als kurzlebiges Abbauprodukt von Methan ist Formaldehyd von astrophysikalischem Interesse. Ein Nachweis in der Marsatmosphäre wäre ein unmittelbarer Hinweis auf extraterrestrisches Leben.

Formaldehyd wird technisch in großen Mengen hergestellt (500 000 t/a in der Bundesrepublik im Jahr 1988 [Oet99]) Es wird zur Desinfektion (Formalin-Lösung) und Konservierung, zur Herstellung von Spanplatten und Klebern, Lacken, Farben und Holzschutzmitteln eingesetzt. Daher liegt die Formaldehydkonzentration in Innenräumen bei 25 ppb bis 65 ppb [Sep03]. Bereits zwei Zigaretten lassen die Formaldehydkonzentration in einem Wohnraum von 30 m<sup>3</sup> um 100 ppb ansteigen.

Auf den menschlichen Organismus hat Formaldehyd ab einer Konzentration von etwa 0.8 ppm reizende Wirkung auf die oberen Atemwege und die Augen-, Nasen-

und Rachenschleimhaut. Zudem wird das Auftreten funktioneller respiratorischer Störungen nach chronischer Belastung diskutiert [Ott].

Daher ist die maximale Konzentration in Innenräumen vom Umweltbundesamt auf 0.1 ppm festgelegt. Am Arbeitsplatz dürfen im 8-Stunden-Mittel 0.5 ppm nicht überschritten werden. Der Nachweis solcher Konzentrationen ist nasschemisch problemlos möglich. Allerdings kann ein solcher Nachweis nicht automatisiert werden. Für einen *in-situ* Nachweis bedarf es anderer Methoden, wie dem spektroskopischen Nachweis. Beim Nachweis von Formaldehyd mit durchstimmbaren Diodenlasern im infraroten Spektralbereich wird eine Empfindlichkeit von 0.17 ppb [FSH<sup>+</sup>97] erreicht. Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin die Nachweisempfindlichkeit im ultravioletten Spektralbereich zu ermitteln.

Als relativ kleines mehratomiges Molekül ist Formaldehyd für die Untersuchung von Stoßeffekten von Interesse. Sowohl der elektronische Grundzustand mit seinen abgeschlossenen  $\pi$ - und  $n$ -Orbitalen als auch der erste angeregte Zustand mit seinem  $\pi^*$ -Orbital können mit schmalbandigen durchstimmbaren Lasern untersucht werden. Damit können die bestehenden Wechselwirkungstheorien überprüft werden.

Bislang liegen wenige Untersuchungen von stoßinduzierten Effekten im Infraroten und Ultravioletten vor. Nadler *et al.* [NDR87] untersuchten die Verbreiterung von vier Linien der  $\nu_4$ - und  $\nu_6$ -Schwingungsbanden durch Luft, bei drei der Linien die Verbreiterung durch Wasserstoff und für eine Linie zusätzlich die Verbreiterung durch Sauerstoff und Stickstoff.

Cline und Varghese [CV88] geben die Verbreiterung von 22 Linien der  $\nu_5$ -Bande des Grundzustandes durch Stickstoff und deren  $J$ -Abhängigkeit an. Dabei bestätigen sie die theoretischen Vorhersagen von Tejwani und Yeung [TY77] auf Basis der ATC-Theorie (Anderson, Tsao und Curnutte) qualitativ. Quantitativ liegen die experimentellen Werte jedoch um 5% unter denen der Berechnungen.

Im angeregten Zustand wurde bisher nur die Linienverbreiterung und Linienverschiebung durch Helium und Argon für je eine Linie der  $2^1_0\ 4^1_0$ -Bande und der  $4^3_0$ -Bande von Hindmarsh *et al.* bestimmt [HOL74].

Effekte höherer Ordnung wie die Linieneinengung sind bislang experimentell nicht beobachtet worden.

In dieser Arbeit wird ein laserspektroskopisches System vorgestellt, mit dem die spektralen Linienprofile von rotationsaufgelösten Schwingungsspektren im zweiten angeregten elektronischen Zustand des Formaldehyds im nahen Ultraviolett untersucht werden können. Hierzu wird die Strahlung eines kommerziellen Farbstofflasers in einem externen Ringresonator frequenzverdoppelt, die UV-Laserstrahlung wird zur Erhöhung der optischen Weglänge in eine Multireflexionszelle gelenkt. In dieser befindet sich das zu untersuchende Gasvolumen.



---

Die gemessenen Druckabhängigkeiten der Linienbreite, Linienposition und Linieneinengung werden auf eine Abhängigkeit sowohl von der Störgasart als auch von den Rotationsquantenzahlen  $J$  und  $K$  untersucht.

Die Nachweisempfindlichkeit des Aufbaus wird an starken Absorptionslinien der  $2^2_0\ 4^1_0$ -Bande ermittelt.

Grundlagen der Frequenzverdopplung von Laserstrahlung in einem externen Resonator werden in Kapitel 2 beschrieben. Kapitel 3 gibt eine Übersicht über die Rotationsspektren von asymmetrischen mehratomigen Molekülen, Kapitel 4 stellt die wichtigsten Mechanismen der Linienverbreiterung, Linienverschiebung und Linieneinengung in Molekülspektren vor. Die aus spektroskopischer Sicht wichtigen Eigenschaften des Formaldehydmoleküls werden in Kapitel 5 aufgeführt.

Der experimentelle Aufbau für die hier dargestellten Untersuchungen wird in Kapitel 6 vorgestellt. Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Durchführung der Messungen. Kapitel 8 erklärt die Auswertung der im Experiment gesammelten Daten, und Kapitel 9 befasst sich mit den Ergebnissen der Messungen.

## 2. Frequenzverdopplung

Ein wichtiges Instrument für die hochaufgelöste optische Spektroskopie sind schmalbandige Lichtquellen. Mit dem durch einen Gasionenlaser gepumpten, kontinuierlichen Farbstoffringlaser steht eine solche Lichtquelle hoher Ausgangsleistung im gelb-grünen bis nahen infraroten Spektralbereich zur Verfügung. Allerdings ist der mit einem solchen Laser erreichbare Spektralbereich durch die Anregungswellenlänge des Pumplasers auf der kurzwelligen Seite beschränkt. Eine Erweiterung des Bereichs ist durch die Frequenzverdopplung der Strahlung des Ringlasers möglich.

Die Frequenzverdopplung eines Lasers in optisch nichtlinearen Medien ist bereits kurz nach der Realisierung des Rubin-Lasers 1961 durch Franken *et al.* [FHPW61] umgesetzt worden.

### 2.1. Frequenzverdopplung in optisch nichtlinearen Medien

Nur Medien ohne Inversionssymmetrie zeigen das für die Frequenzverdopplung nötige optisch nichtlineare Verhalten, dessen Stärke durch den effektiven nichtlinearen Koeffizient  $d_{\text{eff}}$  beschrieben wird. Das Auftreten nichtlinearer Strahlungsanteile ergibt sich aufgrund von Anharmonizität des Kristallpotentials. Dadurch bekommt die Polarisation des Kristalls Anteile höherer Ordnung. Die bei Anregung mit elektromagnetischen Wellen ausgesandte Strahlung enthält dann neben den Anteilen der Anregungsfrequenz auch solche der doppelten Frequenz.

#### Strahlausbreitung in optisch nichtlinearen Kristallen

Die Obertonleistung hängt neben dem kristallspezifischen Koeffizienten  $d_{\text{eff}}$  auch von experimentell einstellbaren Parametern wie der Fokussierung des Grundwellenstrahls ab. Für eine effiziente Frequenzverdopplung müssen diese Parameter optimiert werden.

Im Allgemeinen werden die an verschiedenen Stellen des nichtlinearen Mediums erzeugten Anteile der frequenzverdoppelten Strahlung destruktiv interferieren, weil bei normaler Dispersion die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Grundwelle größer als die der Obertöne ist. Die erreichbare Leistung ist gering.

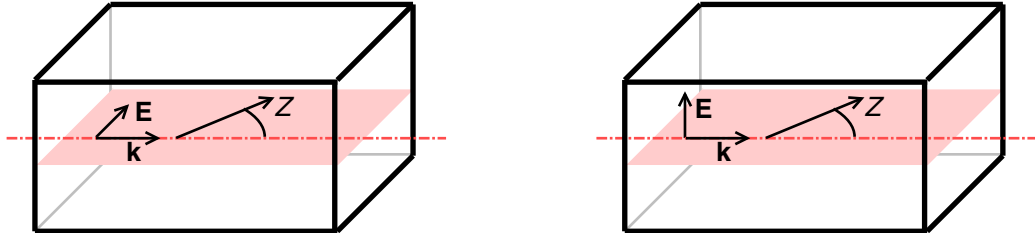


Abbildung 2.1.: Polarisation des außerordentlichen (e) (links) und des ordentlichen (o) (rechts) Strahls im optisch einachsigen Kristall.

In optisch anisotropen Kristallen kann man jedoch gleiche Phasengeschwindigkeiten für die Fundamentalstrahlung und den verdoppelten Anteil erreichen. Dabei wird der Unterschied der Brechungsindizes von ordentlichem (o, die Polarisationsrichtung ist senkrecht zur durch die Ausbreitungsrichtung und die optische Achse Z aufgespannten Hauptebene) und außerordentlichem (e, in der Hauptebene polarisiertem) Strahl ausgenutzt (siehe Abbildung 2.1). Die Brechungsindizes bestimmen die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Kristall. Hierdurch kann der wellenlängenabhängige Unterschied kompensiert werden. Grund- und Oberwelle sind dann senkrecht zueinander polarisiert. Diese Kompensation wird Phasenanpassung genannt. Der Winkel, den das Licht dabei zur optischen Achse des Kristalls (der Richtung höchster Symmetrie, in der alle Polarisationsrichtungen die gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit haben) zur Phasenanpassung annehmen muss, hängt von der Wellenlänge des Lichtes und den Kristalleigenschaften ab. Dieser Winkel wird als Phasenanpassungswinkel  $\theta_{\text{SHG}}$  bezeichnet.

Für optisch einachsige Kristalle ist die Größe des Brechungsindex des außerordentlichen Strahls vom Winkel zur optischen Achse  $\theta$  abhängig, aber rotationssymmetrisch zur optischen Achse. Für einachsige-positive Kristalle wächst er mit dem Winkel zur Achse, für einachsige-negative wird er kleiner.

Mit den Brechungsindizes für den ordentlichen  $n^o$  und den außerordentlichen Strahl senkrecht zur optischen Achse  $n^e$  lässt sich der Brechungsindex  $n_e(\theta)$  eines beliebig gerichteten außerordentlichen Strahls berechnen:

$$n_e(\theta) = n^o \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \theta}{1 + \frac{n^{o2}}{n^{e2}} \tan^2 \theta}} \quad . \quad (2.1)$$

Für normale Dispersion ( $n_{2f} > n_f$ ) schneidet sich im einachsigen-negativen Kristall das abgeflachte Rotationsellipsoid der Ausbreitungsgeschwindigkeit des außerordentlichen Strahls der Grundwelle mit der Kugel für den ordentlichen Strahl der doppelten Frequenz, sofern der Einfluss der Dispersion nicht größer als der der Doppelbrechung ist (vgl. Abbildung 2.2).

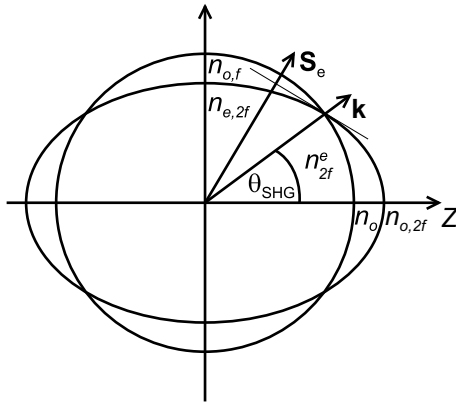


Abbildung 2.2.: Phasenanpassung im einachsigen negativen Kristall (ooe).

Der Winkel des phasenangepassten Strahls ist der Phasenanpassungswinkel  $\theta_{\text{SHG}}$ ; diese Art der Anpassung wird **ooe**-Phasenanpassung oder Typ I-Anpassung genannt, zwei ordentlich polarisierte Photonen ergeben ein außerordentlich polarisiertes der doppelten Energie.

Der Phasenanpassungswinkel kann aus den Brechungsindizes berechnet werden:

$$\sin^2 \theta_{\text{SHG}} = \frac{\frac{1}{n_G^0{}^2} - \frac{1}{n_{\text{SHG}}^0{}^2}}{\frac{1}{n_{\text{SHG}}^e{}^2} - \frac{1}{n_{\text{SHG}}^0{}^2}} . \quad (2.2)$$

Wobei die Brechungsindizes eines Kristalls durch Näherungsformeln berechnet werden können. Beispielsweise für Lithiumjodat,  $\text{LiIO}_3$ , [DGN91], Seite 71:

$$(n^o)^2 = 3.415716 + \frac{0.047031}{\lambda^2 - 0.035306} - 0.008525\lambda^2 \quad \text{und} \quad (2.3)$$

$$(n^e)^2 = 2.918692 + \frac{0.035145}{\lambda^2 - 0.028224} - 0.003641\lambda^2 \quad (2.4)$$

In dieser Formel muss die Wellenlänge in  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden. Daraus ergibt sich bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.650 \mu\text{m}$  der Phasenanpassungswinkel zu  $\theta_{\text{SHG}} = 59.2^\circ$ .

Die außerordentliche Welle gehorcht nicht dem Snellius-Gesetz der Brechung (daher die Bezeichnung *außerordentlich*), da die Huygens-Elementarwellen keine Kugelwellen mehr sind, sondern die Form eines Ellipsoids mit großer Halbachse in Richtung der optischen Achse haben. Die Wellenflächen für die beiden Polarisierungen haben dann verschiedene Ausbreitungsrichtungen ( $\mathbf{S}_e$  und  $\mathbf{k}$  in Abbildung 2.2). Dies führt zu einem Auseinanderlaufen der beiden Wellen, dem *walk off*. Hierdurch ist die Interaktionslänge der Wellen im Kristall und damit die erreichbare Umwandlungseffizienz beschränkt. Der Winkel zwischen dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und dem Energiefluss

$S_e$  ist der Doppelbrechungswinkel  $\rho$ .

$$\rho = \pm \arctan \left[ \frac{n^o^2}{n_{\text{SHG}}^e} \tan \theta_{\text{SHG}} \right] \mp \theta_{\text{SHG}} \quad (2.5)$$

Für das oben angegebene Beispiel des  $\text{LiIO}_3$ -Kristalls bei einer Grundwellenlänge von 650 nm berechnet man einen Doppelbrechungswinkel von  $\rho = 4.6^\circ$ .

Der kompliziertere Fall der optisch zweiachsigen Kristalle, wie  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , lässt sich auf den der einachsigen Kristalle reduzieren. Die Brechungsindizes für die verschiedenen Polarisationsrichtungen, aufgetragen über den Raumrichtungen, bilden eine doppelschalige Struktur. Die Schalen berühren sich in vier Punkten. Durch jeweils zwei dieser Punkte lässt sich eine optische Achse legen (die Brechungsindizes sind für alle Polarisierungen gleich). Wird das kristallphysikalische Koordinatensystem nun so gelegt, dass beide optische Achsen in der XZ-Ebene mit der Z-Achse als Winkelhalbierender liegen, so ist der Brechungsindex für senkrecht zur XY-Ebene polarisiertes Licht konstant, für Polarisationsrichtungen in der Ebene hängt er jedoch vom Winkel zur X-Achse ab. Somit ist dieser Fall dem des optisch einachsigen Kristalls analog: Es lässt sich eine Ausbreitungsrichtung finden, für die sich die senkrecht zueinander polarisierten Wellen der Fundamentalstrahlung und der frequenzverdoppelten mit gleicher Geschwindigkeit ausbreiten. Das Auseinanderlaufen der beiden Strahlungsfelder aufgrund der Doppelbrechung ist auch hier vorhanden.

Aus den spezifischen Kristalleigenschaften ergibt sich für die durch den Phasenanpassungswinkel festgelegten Doppelkegelflächen der Ausbreitungsrichtung im Kristall eine Winkelabhängigkeit der erreichbaren Konversionseffizienz im kristallografischen Bezugssystem. Je nach Kristallklasse und nichtlinearen Eigenschaften eines Kristalls folgt daraus eine für die Frequenzverdopplung optimale Strahlrichtung mit maximalem nichtlinearen Koeffizient  $d_{\text{eff}}$ .

Für den  $\text{LiIO}_3$ -Kristall ist  $d_{\text{eff}} = d_{31} \sin \theta_{\text{SHG}}$  der maximale Wert, wenn der ordentliche Strahl in der kristallphysikalischen X-Richtung polarisiert ist. Mit dem Zahlenwert aus [EMFB90]  $d_{31} = -4.1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$  bei 693.3 nm wird  $d_{\text{eff}} = -3.5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$  bei 650 nm.

Neben der hier beschriebenen Form, der kritischen Phasenanpassung, ist für einige Kristalle die nichtkritische Phasenanpassung möglich. Die Kompensation der dispersionsbedingten Unterschiede im Brechungsindex kann über die Kristalltemperatur erfolgen. Hierbei ist es möglich den *walk-off* zu verhindern.

## 2.2. Berechnung der harmonischen Leistung

Die Leistung  $P_{\text{SHG}}$  der frequenzverdoppelten Strahlung, die in einem nichtlinearen Medium der Länge  $l$  mit den Brechungsindizes  $n_G$  und  $n_{\text{SHG}}$  aus einem Gaußstrahl der Leistung  $P_G$  erzeugt wird, lässt sich nach Boyd und Kleinman [BK68] berechnen als:

$$P_{\text{SHG}} = Klk_G e^{-\alpha' l} h(\sigma, \beta, \kappa, \xi, \mu) P_G^2 \quad (2.6)$$

$K$  in Gleichung (2.6) beinhaltet den nichtlinearen Koeffizienten  $d_{\text{eff}}$  [CC03]. Die weiteren physikalischen Größen in Gleichung (2.6) und Gleichung (2.9) werden im folgenden erläutert und sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

$$K = \frac{2\omega_G^2}{\pi n_G^2 n_{\text{SHG}} \epsilon_0 c^3} d_{\text{eff}}^2 \quad , \quad (2.7)$$

wobei  $\omega_G$  die Kreisfrequenz der Fundamentalstrahlung und  $k_G = \frac{2\pi n_G^o}{\lambda_G}$  der Betrag des Wellenvektors der Fundamentalstrahlung sind.  $\alpha' = \alpha_G + \frac{1}{2}\alpha_{\text{SHG}}$  erfasst die Absorption des Mediums und ist in den hier untersuchten Spezialfällen vernachlässigbar. Bei der Frequenzverdopplung ist bei Phasenanpassung  $n_G = n_{\text{SHG}} = n_G^o$ .

Der Einfluss aller optimierbarer Parameter wird von der Funktion  $h$  erfasst. Hier bezeichnet  $\sigma = \frac{1}{2}b\Delta k$  die Phasenverschiebung zwischen Grund- und Oberwelle.  $\sigma$  ist experimentell leicht durch Veränderung des Winkels, unter dem der Laserstrahl den Kristall trifft, einzustellen. Der konfokale Parameter  $b = \omega_0^2 k_G$  misst diejenige Strecke, in der ein Gaußstrahl mit minimalem Strahldurchmesser  $\omega_0$  und Öffnungswinkel  $\delta_0$  im Fokus schmaler als  $\sqrt{2}\omega_0$  ist.  $\beta = \frac{\rho}{\delta_0}$  berücksichtigt die Doppelbrechung  $\rho$  des Kristalls.  $\kappa = \frac{1}{2}\alpha' b$  ist wie  $\alpha'$  vernachlässigbar.  $\xi = \frac{l}{b}$  quantifiziert die Stärke der Fokussierung und  $\mu = \frac{l-2f}{l}$  ist die Position des Fokus  $f$  innerhalb des Kristalls ( $\mu = 0$ , wenn der Fokus genau in der Mitte ist). Bei vernachlässigbarer Absorption ist  $\mu = 0$  die optimale Position. Dieser Parameter ist im Experiment leicht durch Verschiebung des Kristalls zu optimieren.

Die Leistung im ersten Oberton  $P_{\text{SHG}}$  ist dem Quadrat der Fundamentalleistung  $P_G$  proportional. Diese Proportionalität wird durch den Konversionskoeffizienten  $\gamma_0$  ausgedrückt.

$$P_{\text{SHG}} = \gamma_0 P_G^2 \quad (2.8)$$

Der Konversionskoeffizient ist daher

$$\gamma_0 = Klk_G e^{-\alpha' l} h(\sigma, \beta, \kappa, \xi, \mu) \quad . \quad (2.9)$$

Für eine quantitative Betrachtung des Konversionskoeffizienten ist es sinnvoll, die Doppelbrechung durch den Parameter  $B = \frac{1}{2}\rho\sqrt{l k_G}$  auszudrücken, und für  $\sigma$  stets

Tabelle 2.1.: Übersicht der für die Effizienz der Frequenzverdopplung relevanten Parameter.

Parameter	Berechnung	Beschreibung
$l$		Länge des Kristalls
$\omega_0$		Strahldurchmesser der Strahltaile
$\delta_0$		halber Öffnungswinkel des Strahls
$f$		Position der Strahltaile hinter der Kristalloberfläche
$\rho$	Gl. 2.5	Doppelbrechungswinkel
$k_G$	$\frac{2\pi n_G^0}{\lambda_G}$	Betrag des Wellenvektors der Grundwelle
$b$	$\omega_0^2 k_G$	konfokaler Parameter, Länge über die der Strahl schmäler als $\sqrt{2}\omega_0$ ist
$\sigma$	$\frac{1}{2}b\Delta k$	Phasenverschiebung zwischen Grund- und Oberwelle
$\xi$	$\frac{l}{b}$	relative Stärke der Fokussierung bezogen auf die Kristalllänge
$\beta$	$\frac{\rho}{\delta_0}$	relative Stärke der Doppelbrechung bezogen auf den Doppelbrechungswinkel
$B$	$\frac{1}{2}\rho\sqrt{l k_G}$	Doppelbrechungsparameter
$\alpha'$	$\alpha_G + \frac{1}{2}\alpha_{\text{SHG}}$	Absorption des Kristalls
$\kappa$	$\frac{1}{2}\alpha'b$	
$\mu$	$\frac{l-2f}{l}$	relative Position der Strahltaile im Kristall bezogen auf die Kristallmitte

den optimalen Wert anzusetzen. Die Funktion  $h_m$  gibt dann den Wert von  $h$  für diesen optimalen Wert an. Der Verlauf der Funktion lässt sich nach Chen *et al.* [CC03] durch eine analytische Funktion nähern. Damit ist es möglich für jeden Kristall die bei vorgegebener Fokussierung maximal erreichbare Konversionseffizienz zu berechnen.

Meist soll jedoch die für einen bestimmten Kristall bei einer vorgegebenen Wellenlänge maximal mögliche Leistung der frequenzverdoppelten Strahlung ermittelt werden. Dafür lassen sich folgende einfache Näherungen verwenden:

Die optimale Fokussierung  $\xi$  nimmt für  $B = 0$  den Wert 2.84 an. Sie verläuft für wachsendes  $B$  asymptotisch gegen den Wert 1.392 und erreicht bereits bei geringer Doppelbrechung ( $B = 3$ ) den Wert 1.5. Für den hier betrachteten Fall langer Kristalle ( $l \geq 1$  cm) und daher starker Doppelbrechung ( $B > 10$ ) wird als Näherung der asymptotische Wert  $\xi = 1.392$  verwendet.

Der maximale Wert von  $h$  lässt sich für  $B > 2$  durch  $h_m(B) = \frac{0.714}{B}$  berechnen; er

ändert sich nur langsam bei Abweichung von der optimalen Fokussierung. So sinkt  $h$  zum Beispiel für  $B = 4$  erst bei  $\xi = 0.1$  und  $\xi = 10$  auf die Hälfte des maximalen Wertes bei  $\xi = 1.44$ .

Im  $\text{LiIO}_3$ -Kristall bei 650 nm und einer Kristalllänge von 12 mm ist  $B = 18.1$ . Somit sollte der Grundwellenstrahl eine Fokussierung von  $\xi = 1.392$  haben.  $h_m(B) = \frac{0.714}{B} = 0.039$  beschränkt die Umwandlungseffizienz. Der Fokus im Kristall sollte einen Durchmesser von  $\omega_0 = 21.8 \mu\text{m}$  haben.

Der Konversionskoeffizient für die Verdopplung ist dann  $\gamma_0 = 1.91 \cdot 10^{-4} \text{W}^{-1}$ .

### 2.3. Erhöhung der Fundamentalleistung im externen Resonator

Mit einem 12 mm langen  $\text{LiIO}_3$ -Kristall ließen sich demnach bei einer Wellenlänge von 650 nm und einer Eingangsleistung von 0.2 W nur 7.7  $\mu\text{W}$  frequenzverdoppeltes Licht erhalten. Nach Gleichung (2.6) lässt sich jedoch durch Steigerung der Fundamentalleistung  $P_G$  die Leistung der frequenzverdoppelten Strahlung  $P_{\text{SHG}}$  quadratisch erhöhen.

Eine solche Erhöhung der Leistung kann bei vorgegebener Ausgangsleistung, wie von Ashkin *et al.* [ABD66] 1966 vorgeschlagen, in einem externen Ringresonator erfolgen. Für einen Kristall der Länge  $l$ , der zur Vermeidung von Reflexionsverlusten an den Mediengrenzen im Brewsterwinkel geschnitten ist, soll eine geeignete Resonatorgeometrie gefunden werden, die  $P_{\text{SHG}}$  maximiert.

Zur Umsetzung im Experiment ist eine Anordnung aus vier Spiegeln, in der sich die umlaufenden Strahlen kreuzen (*bow-type* Resonator), am geeignetsten. Werden je zwei sphärische Spiegel gleichen Krümmungsradiuses und zwei plane Spiegel verwendet, so ergibt sich ein symmetrischer Ringresonator, wenn der Abstand der fokussierenden Spiegel vom Kristall und alle Winkel im Ring gleich sind.

Eine detaillierte Ausarbeitung der Konstruktionsdetails eines symmetrischen Ringresonators wurde als Vorbereitung zu den hier vorgestellten Untersuchungen von Dr. H. Valipour vorgenommen [Val95].

Für einen vorgegebenen Abstand der fokussierenden Spiegel vom Kristall und der optimalen Strahltaile  $\omega_0$  aus der Theorie der effizienten Frequenzverdopplung kann derjenige Winkel berechnet werden, für den der Astigmatismus der sphärischen Spiegel durch die Strahlaufweitung an den Brewsterflächen des Kristalls kompensiert wird. Die sich durch die Abbildung mit den Spiegeln ergebende meridionale und sagittale Strahltaile liegen dann an derselben Stelle. Unter der Voraussetzung der Konstanz der Strahlparameter nach einem Umlauf im Ringresonator ergeben



sich dann die Positionen der beiden planen Spiegel durch einfache geometrische Überlegungen.

Die Konstanz der Strahlparameter ist dann gewährleistet, wenn die Spur der optischen Abbildungsmatrizen für den konstruierten Ring vom Betrag kleiner als zwei ist. Je deutlicher dies erfüllt ist, umso stabiler verhält sich der Resonator gegen Störungen, zum Beispiel durch Schall oder Vibrationen.

Bei vorgegebenem Radius der Spiegel verringert sich der Betrag mit zunehmender Ringlänge. Jedoch wirken sich kleine Störungen bei größerer Ringlänge stärker auf die Stabilität aus. Der Betrag der Abbildungsmatrizen verringert sich auch mit wachsender Spiegelkrümmung. Somit sind möglichst Spiegel mit kleiner Brennweite zu verwenden, solange die Dimensionen des berechneten Ringes den experimentellen Randbedingungen, wie der Größe der Spiegelhalter, genügen.

Je nach Reflektivität des Einkoppelspiegels ergeben sich unterschiedliche Leistungsüberhöhungen im Ring. Maximal wird die Überhöhung, wenn die Transmission des Einkoppelspiegels den Gesamtverlusten bei einem Umlauf im Ring entspricht (Impedanz-Kopplung). Die Reflexionsverluste an den drei Resonatormspiegeln betragen etwa 0.2% je Spiegel, und die Verluste im Kristall durch Absorption haben etwa den gleichen Wert. Zudem entstehen Verluste in der Grundwellenleistung durch die Konversion in die Oberwelle, die für eine Abschätzung zu 0.2% angenommen werden kann. Die Gesamtverluste betragen etwa 1 %. Daher sollte die Reflektivität  $r_e$  des Einkoppelspiegels etwa 99% betragen. Die im Ring gespeicherte Leistung  $P_r$  ist:

$$P_r = \frac{1}{1 - r_e} P_1 = A_r P_1 \quad , \quad (2.10)$$

$A_r$  ist die Überhöhung im Ring. Die Leistung im Ring kann die eingestrahlte Leistung bei dieser Spiegelreflektivität also hundertfach übersteigen. Die erzeugte UV-Leistung liegt demnach aufgrund der quadratischen Abhängigkeit von der Grundwellenleistung um das Zehntausendfache über der ohne Resonator. In einem  $\text{LiIO}_3$ -Kristall können aus 200 mW nach Gleichung (2.8) auf Seite 14 etwa 80 mW UV-Licht erzeugt werden.

Für eine genauere Betrachtung der Überhöhung müssen die tatsächlichen Verluste durch UV-Erzeugung genauer berücksichtigt werden. Dieser Verlust wächst quadratisch mit der im Ring gespeicherten Leistung. Somit hängt der Gesamtverlust im Ring von der Eingangsleistung ab.

Für den Fall der nicht optimalen Einkoppelung, wenn die Einkoppelreflektivität nicht den Verlusten im Ring entspricht, wird die Überhöhung als

$$A_r = \frac{1 - r_e}{(1 - \sqrt{r_e t_k r_s^3 (1 - \gamma_{\text{SHG}} A_r P_1)})^2} \quad (2.11)$$

berechnet, wobei  $r_s$  die Reflektivität der hochreflektierenden Spiegel im Ring und  $t_k$  die Transmission des Kristalls bezeichnen. Die maximale Überhöhung bei Lösung dieser Gleichung für obiges Beispiel bei einer Transmission des Kristalls von 99.8% ist 88.3 bei einer optimalen Reflektivität des Einkoppelspiegels von 98.87 %. Aus 200 mW Eingangsleistung lässt sich im  $\text{LiIO}_3$ -Kristall von 10 mm Länge bei einer Wellenlänge von 650 nm im externen Resonator dann UV-Licht von 325 nm Wellenlänge und einer Leistung von 60 mW erzeugen. Mit der nichtoptimalen Reflektivität des Einkoppelspiegels von 99% beträgt die Leistung bei sonst gleichen Voraussetzungen 59 mW.

## 3. Rotationsspektren von Molekülen

### 3.1. Hamiltonoperator in Born-Oppenheimer-Näherung

Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen  $\hat{T}_e$ , der Kerne  $\hat{T}_n$  sowie den potentiellen Energien zwischen den Elektronen  $V_{ee}$ , den Kernen  $V_{nn}$  und der Wechselwirkung von Elektronen und Kernen  $V_{en}$  zusammen:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (3.1)$$

Im Allgemeinen ist die mit der Bewegung der Elektronen verbundene Energie um zwei Größenordnungen größer als diejenige der Molekülschwingungen. Diese wiederum übersteigt die Energie der Rotation des Moleküls um ebenfalls zwei Größenordnungen. Die Wechselwirkungsenergie der Kernspins ist noch einmal um zwei Größenordnungen geringer. Unter dieser Voraussetzung lassen sich diese vier Beiträge zur Gesamtenergie getrennt behandeln; die Gesamtwellenfunktion lässt sich in ein Produkt von vier Beiträgen separieren (Born-Oppenheimer-Näherung):

$$\Psi(\mathbf{q}_e, \mathbf{q}_n) = \Psi_e(\mathbf{q}_e, \mathbf{q}_n) \Psi_v(\mathbf{q}_n) \Psi_r(\mathbf{q}_n) \Psi_k(\mathbf{q}_n) \quad (3.2)$$

Der elektronische Anteil  $\Psi_e$  hängt sowohl von den Koordinaten der Elektronen  $\mathbf{q}_e$  als auch von den Kernkoordinaten  $\mathbf{q}_n$  ab, der Schwingungsanteil  $\Psi_v$ , der Rotationsanteil  $\Psi_r$  und der Kernspinanteil  $\Psi_k$  lediglich von den Kernkoordinaten  $\mathbf{q}_n$ , da die Bewegung der Elektronen so schnell ist, dass sie sich bei Veränderung der Kernkoordinaten im Maßstab dieser Bewegung augenblicklich dem neuen Potential anpassen. Die Lösung des elektronischen Teils der Schrödingergleichung liefert dann von den Kernkoordinaten abhängige Eigenenergien  $E_e(\mathbf{q}_n)$ . Ebenso ist die Schwingungsbewegung der Kerne gegeneinander so schnell, dass für die Rotation ein über die Molekülschwingungen gemittelter Kernabstand angenommen werden kann.

Der Einfluss der Schwingungen des Moleküls auf die Rotationsenergie und umgekehrt der Rotation auf die Schwingungsenergie durch Zentrifugaldehnung und andere Effekte können dann als Störungen behandelt werden.

## 3.2. Rotationsenergie

Wird das Molekül als starr angenommen, so ist der Hamiltonoperator des starren Kreisel in Hauptträgheitsachsendarstellung:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{\mathbf{P}}_x^2}{I_x} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_y^2}{I_y} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_z^2}{I_z} \right) \quad , \quad (3.3)$$

wobei  $\hat{\mathbf{P}}_i$  der Drehimpulsoperator und  $I_i$  das Trägheitsmoment in  $i$ -Richtung sind.

Da sowohl das Quadrat des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{P}^2$  als auch der Drehimpuls bezüglich einer frei wählbaren Quantisierungsachse im mit dem Molekül rotierenden Bezugssystem (nach Konvention die  $z$ -Achse)  $\hat{\mathbf{P}}_z$  und der Drehimpuls  $\hat{\mathbf{P}}_Z$  bezüglich einer im Laborsystem ruhenden Quantisierungsachse (hier der  $Z$ -Achse) mit dem Hamiltonoperator vertauschen, ist eine Darstellung in einer Basis bezüglich dieser Operatoren möglich. Es gilt dann für die Basisfunktionen:

$$\begin{aligned} \langle JKM | \hat{\mathbf{P}}^2 | JKM \rangle &= \hbar^2 J(J+1) \\ \langle JKM | \hat{\mathbf{P}}_z | JKM \rangle &= \hbar K \\ \langle JKM | \hat{\mathbf{P}}_Z | JKM \rangle &= \hbar M \end{aligned} \quad (3.4)$$

$J$  ist die Drehimpulsquantenzahl,  $K$  die Quantenzahl der Projektion des Drehimpulses in  $z$ -Richtung und  $M$  die Quantenzahl der Projektion des Drehimpulses in  $Z$ -Richtung.

### Symmetrischer Kreisel

Die nicht mit dem Hamiltonoperator vertauschenden Operatoren des Drehimpulses in  $x$ - und  $y$ -Richtung  $\hat{\mathbf{P}}_x$  und  $\hat{\mathbf{P}}_y$  führen dazu, dass der Hamiltonoperator in der verwendeten Darstellung nicht diagonal ist. Lediglich im Spezialfall des Symmetrischen Kreisels, wo  $I_x = I_y$ , verschwinden die Nicht-Diagonalelemente. Die Rotationsenergien ergeben sich dann zu:

$$E_{\text{rot}} = A J(J+1) + (C - A) K_1^2 \quad \text{bzw.} \quad (3.5)$$

$$E_{\text{rot}} = C J(J+1) + (A - C) K_{-1}^2 \quad , \quad (3.6)$$

Die Energieniveaus sind für  $|K| > 0$  zweifach entartet, da die Energie nur von  $K^2$  abhängt.

In Gleichung (3.5) und Gleichung (3.6) sind die Trägheitsmomente im molekülfesten System durch die in der Spektroskopie üblichen Ausdrücke für die Rotations-

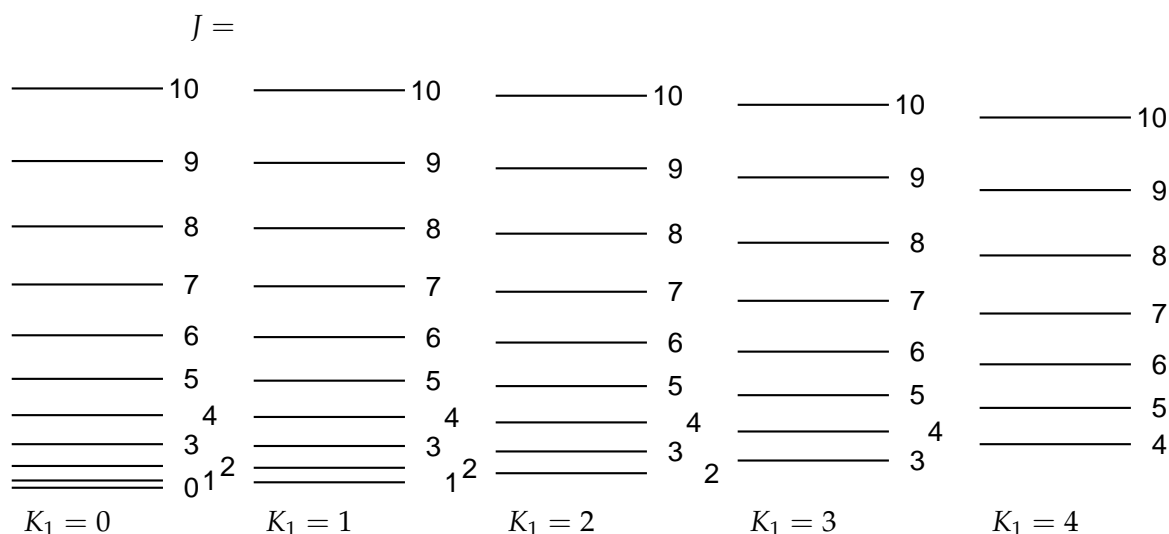


Abbildung 3.1.: Rotationsenergien eines scheibenförmigen Kreisel in Abhängigkeit der Quantenzahlen  $J$  und  $K_1$ . Das Verhältnis der Rotationskonstanten  $A:C$  ist 2:1.

energien ersetzt.

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c}, \quad A \geq B \geq C \quad (3.7)$$

Die Zuordnung der Achsen richtet sich nach der Molekülgeometrie.

Im scheibenförmigen Kreisel ( $A = B$ ), der durch die Quantenzahl  $K_1$  identifiziert wird, ist die  $c$ -Achse mit der  $z$ -Achse identisch. Für diesen Fall gilt Gleichung (3.5). Die Energien steigen wie bei zweiatomigen Molekülen mit wachsender Hauptrotationsquantenzahl  $J$ ; mit steigendem Betrag von  $K_1$  sinkt die Energie, das Molekül dreht sich mehr um die Symmetrieachse, die Rotationsenergie wird geringer (vgl. Abbildung 3.1).

Im zigarrenförmigen Kreisel ( $B = C$ ), der mit der Quantenzahl  $K_{-1}$  bezeichnet wird, wird die  $a$ -Achse mit der  $z$ -Achse identifiziert, es gilt Gleichung (3.6). Hier wächst die Energie quadratisch mit  $K_{-1}$ . Die  $J$ -Abhängigkeit ist dieselbe wie beim zigarrenförmigen Kreisel. Eine graphische Darstellung der Energieniveaus zeigt Abbildung 3.2.

### Der Asymmetrische Kreisel

Im allgemeinen Fall des Asymmetrischen Kreisel ist die Symmetrie geringer als beim Symmetrischen Kreisel. Da alle Trägheitsmomente voneinander verschieden sind, enthält der Hamiltonoperator in Gleichung (3.3) Nicht-Diagonalelemente. Die

### 3. Rotationsspektren von Molekülen

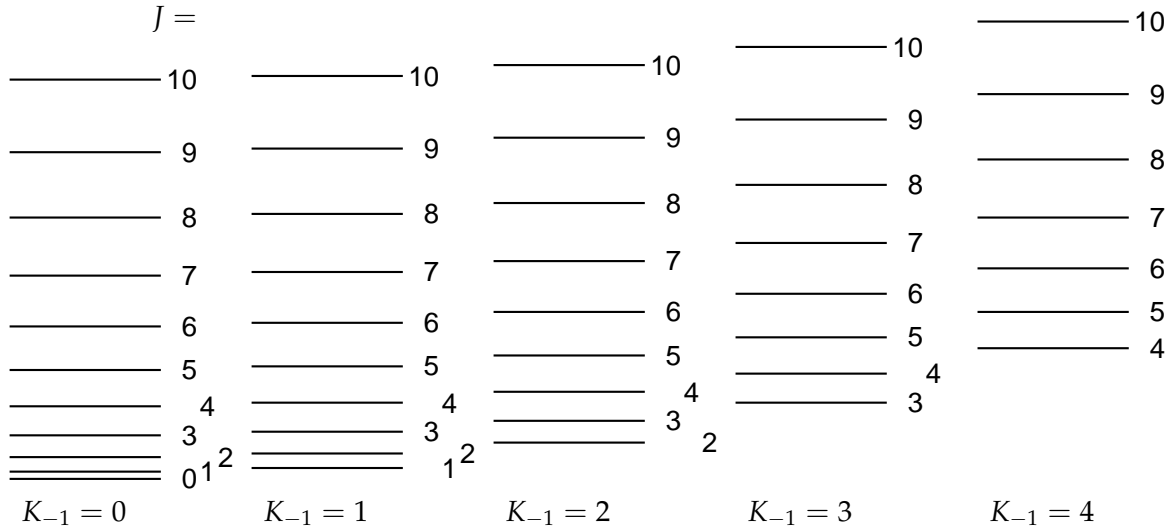


Abbildung 3.2.: Abhängigkeit der Rotationsenergien des zigarrenförmigen Kreisels von den Quantenzahlen  $J$  und  $K_{-1}$ . Das Verhältnis der Rotationskonstanten  $A:C$  ist 2:1.

Quantenzahl  $J$  für den Gesamtdrehimpuls bleibt eine gute Quantenzahl,  $K$  für die Drehimpulskomponente in  $z$ -Richtung beschreibt das System hingegen nicht mehr ausreichend. Die Wirkung der Impulsoperatoren  $\hat{P}_x^2$  und  $\hat{P}_y^2$  lässt sich durch die der Leiteroperatoren  $\hat{P}_+^2$  und  $\hat{P}_-^2$  ausdrücken, wobei

$$\hat{P}_x = \frac{\hat{P}_+ + \hat{P}_-}{2} \quad \text{und} \quad (3.8)$$

$$\hat{P}_y = \frac{\hat{P}_+ - \hat{P}_-}{2i} \quad . \quad (3.9)$$

Anwenden des  $\hat{P}_+^2$ -Operators verknüpft durch  $K$  beschriebene Zustände mit solchen, die durch  $K + 2$  beschrieben werden, der  $\hat{P}_-^2$ -Operator überführt durch  $K$  beschriebene Zustände in solche mit  $K - 2$ .

Zur Berechnung der Energie eines Asymmetrischen Kreisels werden die Eigenfunktionen des Asymmetrischen Kreisels aus denen des Symmetrischen Kreisels  $\Psi(J, K, M)$  mit den Quantenzahlen  $J$ ,  $K$  und  $M$  konstruiert.

Während die Eigenfunktionen des symmetrischen Problems bezüglich der zweidimensionalen Dreh-Gruppe  $D_\infty$  klassifiziert werden können, ist die für den Asymmetrischen Kiesel adäquate Drehgruppe  $V$  (Tabelle 3.1). Für eine Beschreibung mit Hilfe der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels müssen diese bezüglich dieser Gruppe symmetrisiert werden.

Tabelle 3.1.: Die Charaktertafel der  $V$ -Drehgruppe für den Asymmetrischen Kreisel mit dem Symmetriecharakter der Translationen und elektrischen Dipolmomente entlang der Molekülachsen.

$V$	$E$	$C_2^a$	$C_2^b$	$C_2^c$	
$A$	+1	+1	+1	+1	
$B_a$	+1	+1	-1	-1	$T_a, \mu_a$
$B_b$	+1	-1	+1	-1	$T_b, \mu_b$
$B_c$	+1	-1	-1	+1	$T_c, \mu_c$

Dies führt zu folgenden Kombinationen:

$$S(J, K, M, \gamma) = 2^{-\frac{1}{2}} \left( \Psi_{J,K,M}^\alpha + (-1)^\gamma \Psi_{J,-K,M}^\alpha \right) \quad (3.10)$$

Hier sind  $\Psi^\alpha$  die phasenangepassten Eigenfunktionen des Symmetrischen Kreisels,  $\gamma = 0$  oder 1.

In dieser Basis lassen sich die Eigenfunktionen des Asymmetrischen Kreisels entwickeln:

$$A(J, \tau, M) = \sum_{K, \gamma} a_{K\gamma}^{JM\tau} S(J, K, M, \gamma) \quad (3.11)$$

Da die  $A(J, \tau, M)$  zu einer der Symmetrieklassen der  $V$ -Gruppe gehören, verschwinden viele der  $a_{K\gamma}^{JM\tau}$ , nämlich diejenigen, die nicht dieser Klasse angehören. Die Wirkung der Symmetrieoperationen ist [AC63]:

$$\begin{aligned} ES(J, K, M, \gamma) &= S(J, K, M, \gamma) \\ C_2^a S(J, K, M, \gamma) &= (-1)^K S(J, K, M, \gamma) \\ C_2^b S(J, K, M, \gamma) &= (-1)^{J+\gamma} S(J, K, M, \gamma) \\ C_2^c S(J, K, M, \gamma) &= (-1)^{J+K+\gamma} S(J, K, M, \gamma) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die Energien des Asymmetrischen Kreisels lassen sich nun in der Basis der symmetrisierten Eigenfunktionen des Symmetrischen Kreisels berechnen.

Durch eine weitere Transformation, die Wang-Transformation, lässt sich das Eigenwertproblem weiter vereinfachen. In dieser neuen Basis zerfällt die Eigenwertgleichung für gegebenes  $J$  in vier Teilmatrizen  $\mathbf{E}^+$ ,  $\mathbf{E}^-$ ,  $\mathbf{O}^+$  und  $\mathbf{O}^-$ , die *reduzierten* Energiematrizen. Die Matrizen  $\mathbf{E}$  stehen für die Teile mit geradem,  $\mathbf{O}$  für die mit ungeradem  $K$ . Der Index bezeichnet gerades oder ungerades  $\gamma$ .

Je nach dem Wert von  $J$  ergeben sich die Symmetrieeigenschaften der reduzierten Energiematrizen in der  $V$ -Gruppe aus denen der zugehörigen  $S(J, K, M, \gamma)$  (vgl. Gleichung (3.12) und Tabelle 3.2).

Den Grad der Asymmetrie des Kreisels beschreibt man mit dem Asymmetriepa-

Tabelle 3.2.: Symmetrieeigenschaften der reduzierten Energiematrizen beim Asymmetrischen Kreisel (g: gerade, u: ungerade)

reduzierte Matrix	$K$	$\gamma$	$J + \gamma$		Darstellung	
			$J_g$	$J_u$	$J_g$	$J_u$
$E^+$	g	g	g	u	A	$B_a$
$E^-$	g	u	u	g	$B_a$	A
$O^+$	u	g	g	u	$B_b$	$B_c$
$O^-$	u	u	u	g	$B_c$	$B_b$

Tabelle 3.3.: Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen beim Asymmetrischen Kreisel

$K_{-1}$	$K_1$	Darstellung
gerade	gerade	A
gerade	ungerade	$B_a$
ungerade	gerade	$B_b$
ungerade	ungerade	$B_c$

parameter  $\kappa$ .

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (3.13)$$

Der scheibenförmige Grenzfall entspricht  $\kappa = 1$  ( $A = B$ ), der zigarrenförmige  $\kappa = -1$  ( $B = C$ ). Die in Gleichung (3.5) und Gleichung (3.6) angegebenen Indizes von  $K$  entsprechen diesen Grenzfällen. Neben der Klassifizierung durch  $K$  und  $\gamma$  werden Eigenfunktionen des Asymmetrischen Kreisels häufig auch mit den beiden Quantenzahlen  $K_1$  und  $K_{-1}$  bezeichnet. Hierbei ist  $K_1 + K_{-1} = J + \gamma$ . Bezeichnet man die Eigenfunktionen mit den beiden  $K$ -Werten der Grenzfälle  $K_{-1}$  und  $K_1$ , so lässt sich die irreduzible Darstellung direkt ablesen (Tabelle 3.3).

Im Asymmetrischen Kreisel ist die  $K$ -Entartung des Symmetrischen Kreisels aufgehoben. Während bei geringer Abweichung vom zigarrenförmigen Grenzfall  $K_{-1}$  eine gute Quantenzahl bleibt, gilt dies bei nahezu scheibenförmigen Kreiseln für  $K_1$ . In Abbildung 3.3 ist die Änderung der Lage der Rotationsniveaus bei Variation von  $\kappa$  dargestellt.

#### Rotationsstruktur eines nahezu zigarrenförmigen Asymmetrischen Kreisels

Für Moleküle mit Asymmetrieparametern  $\kappa \approx -1$  wie Formaldehyd ( $\kappa = -0.96$ , siehe Abschnitt 5.3 auf Seite 52) ist  $K_{-1}$  weiterhin eine gute Quantenzahl. Abweichungen der Rotationsstruktur zeigen sich vornehmlich bei großen Werten von  $J$  und kleinen von  $K_{-1}$ , wobei  $K_{-1} > 0$  sein muss. Die Energieniveaus für  $\gamma = 0, 1$  unterscheiden sich für solche Werte deutlich (vgl. Abbildung 3.3).



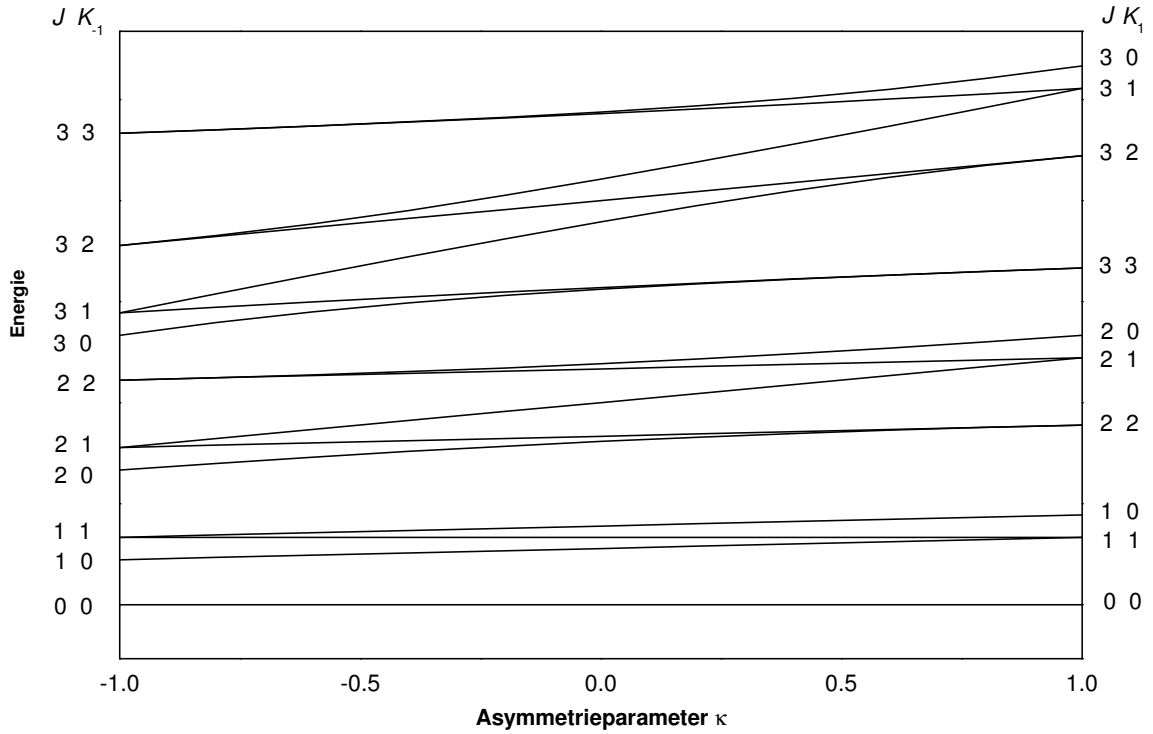


Abbildung 3.3.: Lage der Rotationsniveaus des Asymmetrischen Kreisels bei Variation des Asymmetrieparameters  $\kappa$ .

In erster Näherung lässt sich die Energie des zigarrenförmigen Asymmetrischen Kreisels bei geringer Asymmetrie durch [BW63]:

$$E_{\text{rot}}(J, K_{-1}) = \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + (A - \frac{1}{2}(B + C))K_{-1}^2 \quad (3.14)$$

berechnen. Hier wird statt der Rotationskonstante  $C$  aus Gleichung (3.6) lediglich der Mittelwert von  $B$  und  $C$  verwendet. für  $K_{-1} = 1$  ist die Aufspaltung der Energieniveaus für  $K_1 = J - K_{-1}$  ( $\gamma = 0$ ) und  $K_1 = J - K_{-1} + 1$  ( $\gamma = 1$ ) allerdings so groß, dass man bereits in erster Ordnung zusätzliche Korrekturterme berechnen muss. Es ergibt sich

$$E_{\text{rot}}(J, 1) = \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + (A - \frac{1}{2}(B + C)) \pm \frac{B - C}{4}J(J + 1) \quad (3.15)$$

Die  $K$ -Aufspaltung beträgt somit

$$\Delta E_{\text{rot}}(J, 1) = E_{\text{rot}}(J, 1, K_1 = J - 1) - E_{\text{rot}}(J, 1, K_1 = J) = \frac{1}{2}(B - C)J(J + 1) \quad (3.16)$$

Korrekturen für  $K_{-1} \geq 2$  lassen sich durch eine Entwicklung der Energien in  $b$ ,

einem weiteren Asymmetrieparameter, erfassen.

$$b = \frac{C - B}{2[A - \frac{1}{2}(B + C)]} = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 3} . \quad (3.17)$$

$b$  nimmt von  $b = 0$  für den zigarrenförmigen Grenzfall auf  $b = -1$  für den scheibenförmigen ab. Formeln für die Energien entwickelt bis zur vierten Ordnung in  $b$  und bis  $K_{-1} = 5$  findet man in [Her66, S. 106 f].

Für eine exaktere Bestimmung der Rotationsenergien, wie sie für hochauflösende spektroskopische Anwendungen nötig sind, müssen numerische Verfahren angewandt werden, da die Diagonalisierung des Hamiltonoperators für größere  $J$ -Werte analytisch nicht mehr möglich ist. Eine Berechnung kann leicht mit allgemein zugänglichen Programmen, wie beispielsweise *ASROT* [Kis03] oder *ASYROT* [BR84], auf einem PC erfolgen.

Für Formaldehyd als leicht asymmetrischem Kreisel ergeben sich bei exakter Berechnung die in Abbildung 3.4 dargestellten Energielagen. In der Darstellung wird folgende Notation benutzt:  $J_{K_{-1}u,o}$  dabei bedeuten  $u : K_1 = (J + 1) - K_{-1}$  und  $o : K_1 = J - K_{-1}$ . Die Rotationskonstanten entsprechen denen des Grundzustandes des Formaldehydmoleküls. Die Energien sind für den starren Kreisel, also mit dem Hamiltonoperator zweiter Ordnung in  $J$  und  $K_{-1}$ , exakt berechnet. Diese unterscheiden sich von denen mit Gleichung (3.14) berechneten Energien für  $J \leq 5$  um nicht mehr als  $0.083 \text{ cm}^{-1}$ , sofern bei merklicher  $K$ -Aufspaltung der Mittelwert des Doublets als Energiewert betrachtet wird. Die Aufspaltung für  $K = 2$  ergibt sich aus der Entwicklung der Energie in zweiter Ordnung zu [Her66, S. 108]:

$$\Delta E_{\text{rot}}(J, 2) = \frac{(B - C)^2}{32[A - \frac{1}{2}(B + C)]} (J - 1)J(J + 1)(J + 2) . \quad (3.18)$$

#### Korrekturen beim nicht-starren Kreisel

Die Rotation des Moleküls und seine Schwingungen haben einen Einfluss auf die Trägheitsmomente. Dies muss durch Korrekturterme im Hamiltonoperator berücksichtigt werden. Die Energiewerte werden dann durch störungstheoretische Behandlung gefunden. Sie werden in Potenzen der Rotations- und Schwingungsquantenzahlen entwickelt. Bei der Untersuchung einer einzelnen Schwingungsbande bewirken die Schwingungskorrekturen eine Verschiebung des Bandenursprungs, deren einzelne Beiträge nicht experimentell bestimmbar sind.

Bei der Anpassung der Störparameter an experimentell ermittelte Daten zeigt sich, dass diese nicht alle unabhängig bestimmbar sind. Durch unitäre Transformationen kann der Hamiltonoperator in eine reduzierte Form transformiert werden [Wat67].

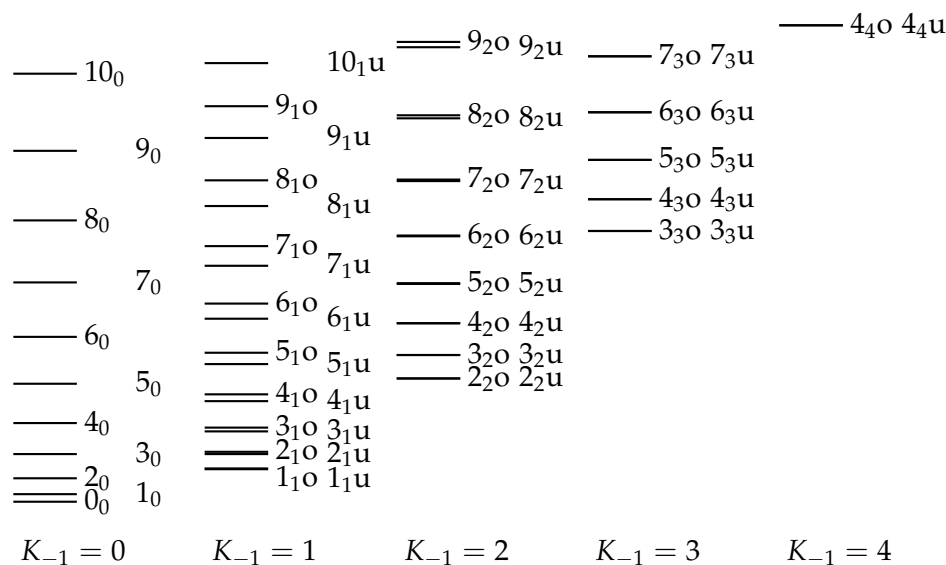


Abbildung 3.4.: Abhängigkeit der Rotationsenergien bis  $132.4 \text{ cm}^{-1}$  des leicht asymmetrischen zigarrenförmigen Kreisels Formaldehyd von den Quantenzahlen  $J$  und  $K_{-1}$ .

Darin findet man für die geraden Ordnungen ( $m = 2n$ ) der Entwicklung bezüglich der Rotationsquantenzahlen ( $m + 1$ ) unabhängig bestimmbare Parameter.

Bei konkreter Durchführung der Reduktion ergeben sich zwei unterschiedliche Parametersätze, die *A*- und *S*-Reduktion. Die anpassbaren Parameter der für leicht asymmetrische Kreiselmoleküle passenden *A*-Reduktion sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Mit diesem neuen Hamiltonoperator ergeben sich neben den drei Rotationskonstanten und dem Bandenursprung weitere an die experimentellen Ergebnisse anzupassende Parameter.

Tabelle 3.4.: Störparameter in der Watsonschen *A*-Reduktion des Hamiltonoperators eines nicht-starren Kreisels

Ordnung	Parameter
2	$A, B, C$
4	$\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J,$ $\delta_K, \delta_J$
6	$H_K, H_{KJ}, H_{JK}, H_J,$ $h_K, h_{JK}, h_J$

### 3.3. Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

Im Experiment lässt sich die Struktur eines Moleküls durch die von ihm absorbierte elektromagnetische Strahlung bestimmen. Dabei ändert das Molekül seinen energetischen Zustand.

Aus prinzipiellen Erwägungen sind nur Übergänge zwischen bestimmten Anfangs- und Endzuständen möglich. Die Ergebnisse dieser Erwägungen sind die Auswahlregeln. Sie geben an, welche Übergänge prinzipiell möglich sind, treffen jedoch keine Aussage über die Intensität der Übergänge.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für elektrische Dipolübergänge zwischen Anfangszustand ( $\Psi_i$ ) und Endzustand ( $\Psi_f$ ) ist proportional zum Quadrat des Dipolmatrixelements

$$P_{i \rightarrow f} \sim \left( \int \Psi_f^* \vec{\mu} \Psi_i d\tau \right)^2, \quad (3.19)$$

$\vec{\mu}$  ist der elektronische Dipoloperator mit den Komponenten  $\sum e_i x_i$ ,  $i = x, y, z$ .

Damit  $P_{i \rightarrow f}$  einen endlichen Wert annimmt, muss  $\Psi_f \vec{\mu} \Psi_i$  totalsymmetrisch sein. Dies bedeutet, dass das Produkt  $\Psi_f^* \Psi_i$  die gleiche Symmetriedarstellung wie eine der Komponenten von  $\vec{\mu}$  haben muss. Dies ist dann der Fall, wenn das direkte Produkt der Darstellungen einen totalsymmetrischen Anteil hat.

$$\Gamma(\Psi_f) \times \Gamma(\vec{\mu}) \times \Gamma(\Psi_i) = \text{total symmetrisch} \quad (3.20)$$

Kann die Born-Oppenheimer-Näherung angewandt werden, so lässt sich das Integral aus Gleichung (3.19) in ein Produkt aus elektronischem, Schwingungs- und Rotationsanteil faktorisieren. Es kann dann geschrieben werden:

$$\left( \int \Psi_f^* \vec{\mu} \Psi_i d\tau \right)^2 = \left( \int \Psi_f^{e*} \vec{\mu} \Psi_i^e d\tau_e \right)^2 \left( \int \Psi_f^{v*} \vec{\mu} \Psi_i^v d\tau_v \right)^2 \left( \int \Psi_f^{r*} \vec{\mu} \Psi_i^r d\tau_r \right)^2. \quad (3.21)$$

Damit ein Übergang möglich ist, muss jedes Integral totalsymmetrisch sein. Der Symmetriecharakter des Produkts der Integrale ergibt sich dann als direktes Produkt der Charaktere der einzelnen Faktoren:

$${}^{evr}\Gamma_{if} = {}^e\Gamma_{if} \times {}^v\Gamma_{if} \times {}^r\Gamma_{if}. \quad (3.22)$$

#### Symmetrie des elektronischen Anteils

Die elektronischen Anteile der Eigenfunktionen des Grundzustandes von Molekülen mit voll besetzten Orbitalen sind totalsymmetrisch. Die erlaubten Übergänge führen dann in solche Endzustände, die dieselbe Darstellung wie eine Komponente des

elektrischen Dipolmoments haben.

### Symmetrie des Schwingungsanteils

Bei Zimmertemperatur sind im Anfangszustand meist keine Molekülschwingungen angeregt, da Schwingungsenergien meist größer als  $800\text{ cm}^{-1}$  sind und die Besetzungsdichte gemäß der Boltzmann-Statistik ( $T_{300\text{K}} \approx \frac{1}{40}\text{ eV} \approx 200\text{ cm}^{-1}$ ) bei etwa 2% der des Schwingungsgrundzustandes liegt. Somit können lediglich Übergänge in totalsymmetrische Schwingungsendzustände erfolgen. Hierbei gilt das von Franck und Condon (für zweiatomige Moleküle) formulierte Gesetz [Fra25]:

- Elektronische Übergänge erfolgen in der Zeitskala der Molekülschwingungen instantan. Daher haben diejenigen Übergänge die größte Intensität, bei denen ein Maximum der Schwingungswellenfunktion bei den Gleichgewichtsabständen der Kerne im Grundzustand liegt.

Ändert sich die Molekülgeometrie zwischen elektronischem Grundzustand und angeregtem Zustand nur geringfügig, so ist der Übergang in den Schwingungsgrundzustand im angeregten Zustand der wahrscheinlichste. Ändern sich hingegen die Kernabstände bei der Anregung, so werden diejenigen total-symmetrischen Molekülschwingungen angeregt, deren Normalkoordinaten Anteile an dem veränderten Kernabstand haben.

### Symmetrie des Rotationsanteils

Die Beschreibung der Eigenfunktionen des Rotationsanteils in Abschnitt 3.2 auf Seite 20 durch die Quantenzahlen  $J$ ,  $K$  und  $\gamma$  bezieht sich auf ein mit dem Molekül rotierendes Hauptachsensystem. Um das Dipolmatrixelement im Laborsystem bestimmen zu können, muss der Rotationsanteil in diesem System dargestellt werden. Dies geschieht mit einer Koordinatentransformation  $S$ , der zeitlich veränderlichen Matrix der Richtungskosinuselemente mit den Eulerschen Winkeln  $\vartheta$ ,  $\varphi$  und  $\chi$ .

Der Charakter des Rotationsanteils ergibt sich aus dem seiner Darstellung in der Drehgruppe  $V$  (Tabelle 3.1) im Laborsystem. Aus den Transformationseigenschaften von  $S$  lassen sich Auswahlregeln ableiten. Eine Ableitung ist zum Beispiel in [Kro75] zu finden.

Es gilt  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Übergänge mit  $\Delta J = -1$  werden mit  $P$ , solche, bei denen  $\Delta J = 0$  ist, mit  $Q$  und die mit  $\Delta J = 1$  mit  $R$  bezeichnet.

Neben der  $J$ -Auswahlregel ergibt sich durch die Symmetrieeigenschaften des Rotationsanteils eine weitere Einschränkung der möglichen Übergänge. Für ein elektrisches Übergangsdipolmoment in Richtung der Quantisierungsachse  $a$  ergeben sich die Typ-A-Banden, bei denen für die Symmetrieeigenschaften der Zustände gilt:

$$A \leftrightarrow B_a \quad \text{und} \quad B_b \leftrightarrow B_c \quad . \quad (3.23)$$

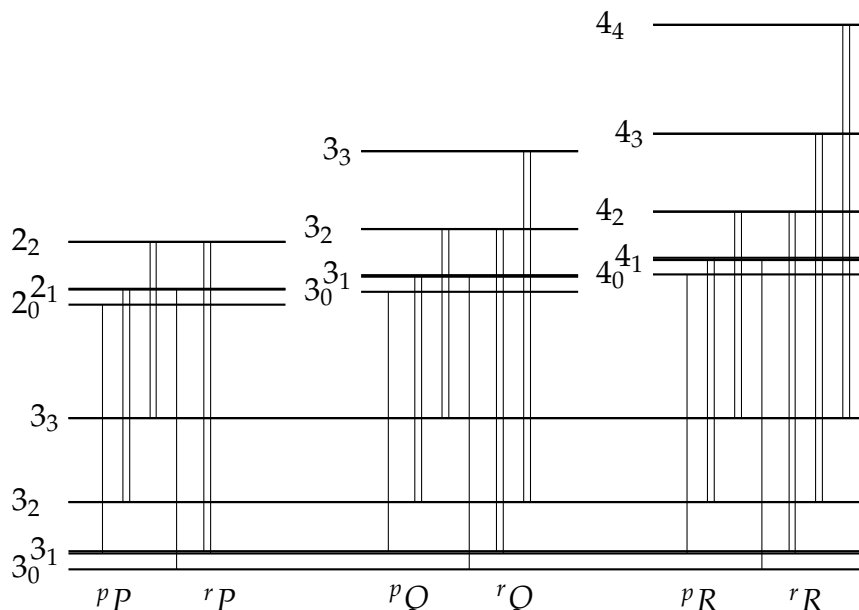


Abbildung 3.5.: B-Typ Übergänge im Asymmetrischen Kreiselmolekül Formaldehyd für  $J=3$ . Die Rotationsstruktur entspricht der des schwingungsfreien  $\tilde{X}^1A_1$ -Zustands für den Grundzustand und des  $2_0^2 4_0^1$ -Schwingungsniveaus des  $\tilde{A}^1A_2$ -Zustands für den angeregten Zustand.

Entsprechend gilt für Typ-B- und Typ-C-Banden

$$A \leftrightarrow B_b \quad \text{und} \quad B_a \leftrightarrow B_c \quad (3.24)$$

$$A \leftrightarrow B_c \quad \text{und} \quad B_a \leftrightarrow B_b \quad (3.25)$$

Für Banden des Typs A muss  $\Delta K$  gerade sein, wobei das zum korrespondierenden symmetrischen Grenzfall gehörige  $K$  gemeint ist. Gerade solche Übergänge erfüllen nach Tabelle 3.3 die nötigen Symmetrieeigenschaften. Die Intensität der Übergänge ist für  $\Delta K = 0$  am größten. Nur bei stark asymmetrischen Molekülen sind auch Übergänge mit  $\Delta K = \pm 2$  zu beobachten. B-Typ- und C-Typ-Banden erfordern ein ungerades  $\Delta K$ . Auch hier sind Übergänge mit kleinem  $\Delta K$ , d. h. mit  $\Delta K = \pm 1$ , erheblich stärker als solche, bei denen  $\Delta K \geq \pm 3$  ist. Während beim B-Typ das andere  $K$  ebenfalls die Parität wechselt, bleibt sie beim C-Typ erhalten.

In Abbildung 3.5 sind die möglichen B-Typ-Übergänge für alle  $J = 3$ -Niveaus des Formaldehydmoleküls im Grundzustand dargestellt.

#### Kopplung von elektronischem und Schwingungsanteil

Die strikten Auswahlregeln, die sich aus der Separation der drei Anteile der Eigenfunktionen ergeben, werden in realen Systemen nicht vollständig eingehalten. In erster Ordnung verbotene Übergänge können durch Kopplung der Anteile, allerdings

mit deutlich geringerer Intensität, möglich werden.

Bei der Kopplung des elektronischen und des Schwingungsanteils, der Herzberg-Teller-Kopplung [HT33], muss das Produkt der ersten beiden Terme in Gleichung (3.21) genauer betrachtet werden. Das Produkt ist immer noch eine gute Näherung, jedoch wird eine Beimischung aus einem gemischten Term, dem *vibronischen* Anteil, hinzukommen. Dieser Term hat die Form

$$\int \Psi_f^{\text{ev}*} \vec{\mu} \Psi_i^{\text{ev}} d\tau \quad (3.26)$$

Da die Absorption meist aus dem Grundzustand, der meist total-symmetrisch ist, erfolgt, muss das Produkt von  $\Psi_f^{\text{ev}}$  und  $\vec{\mu}$  ebenfalls total-symmetrisch sein. Anders ausgedrückt: Damit ein Übergang stattfinden kann, muss der vibronische Anteil der Gesamtwellenfunktion in der für das Molekül adäquaten Symmetriegruppe dieselbe Darstellung wie eine Komponente des elektrischen Dipolmoments haben.

### 3.4. Linienintensitäten

Die Intensität eines Absorptionsübergangs richtet sich nach der Größe des Dipolmatrixelements und der Besetzungsdichte des jeweiligen Zustandes, die durch die Boltzmannverteilung gegeben ist.

$$I = C(T) g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \left( \int \Psi_f \vec{\mu} \Psi_i d\tau \right)^2 \quad (3.27)$$

$C(T)$  ist eine temperaturabhängige Konstante, die die Gesamtstärke der Bande beschreibt. Die Besetzungsdichte des Grundzustandes mit der Energie  $E_i$  ist  $g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$ , wobei  $g_i = 2(2J + 1)g_{\text{KS}}$  das statistische Gewicht des Zustandes ist. Der Faktor  $(2J + 1)$  kommt durch die Energieentartung bezüglich der Quantenzahl  $M$ , der zusätzliche Faktor 2 durch die Entartung für  $\pm K$ . Durch  $g_{\text{KS}}$  werden die statistischen Gewichte bei vorhandenem Kernspin berücksichtigt. Bei reinen Rotationsübergängen muss  $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$  beachtet werden, bei vibronischen Übergängen ist dieser Faktor jedoch stets vernachlässigbar.

Die Matrixelemente für die verschiedenen Rotationsübergänge (parallele oder senkrechte Banden) sind elementar darstellbar. Diese sind beispielsweise in [BR84] aufgelistet. Die Diagonalisierung muss dann wie für die Rotationsenergien im Allgemeinen numerisch erfolgen.

Die stärksten Übergänge sind die, bei denen  $\Delta J = \Delta K$  ist, danach folgen die Übergänge mit  $\Delta J = \Delta K \pm 1$ . Die stärksten Zweige sind die  $^rR$ - und  $^pP$ -Zweige gefolgt von den  $^rQ$ - und  $^pQ$ -Zweigen.

#### Linienstärken für Symmetrische Kreisel

Für den Symmetrischen Kreisel lassen sich die Matrixelemente von  $\int \Psi_f \vec{\mu} \Psi_i d\tau$  direkt angeben. Für parallele Banden ( $\Delta K = 0$ ) ergeben sich die Dipolmatrixelemente als [Dem03, S. 266]:

$${}^qP\text{-Zweig} \quad \langle J-1, K | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} \quad (3.28a)$$

$${}^qQ\text{-Zweig} \quad \langle J, K | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{K^2}{J(J+1)} \quad (3.28b)$$

$${}^qR\text{-Zweig} \quad \langle J+1, K | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} \quad (3.28c)$$

Für senkrechte Banden ( $\Delta K = \pm 1$ ) entstehen für jeden Zweig zwei Unterzweige je nach dem Wert von  $\Delta K$ . Die Dipolmatrixelemente sind [Her66, S. 232]:

$${}^pP\text{-Zweig} \quad \langle J-1, K-1 | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{(J-1+K)(J+K)}{J(2J+1)} \quad (3.29a)$$

$${}^rP\text{-Zweig} \quad \langle J-1, K+1 | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{(J-1-K)(J-K)}{J(2J+1)} \quad (3.29b)$$

$${}^pQ\text{-Zweig} \quad \langle J, K-1 | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{(J+1-K)(J+K)}{J(J+1)} \quad (3.29c)$$

$${}^rQ\text{-Zweig} \quad \langle J, K+1 | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{(J+1+K)(J-K)}{J(J+1)} \quad (3.29d)$$

$${}^pR\text{-Zweig} \quad \langle J+1, K-1 | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{(J+2-K)(J+1-K)}{(J+1)(2J+1)} \quad (3.29e)$$

$${}^rR\text{-Zweig} \quad \langle J+1, K+1 | \mu | J, K \rangle = \mu \frac{(J+2+K)(J+1+K)}{(J+1)(2J+1)} \quad (3.29f)$$

## 3.5. Absorptionsspektren

Für einen elektronischen Übergang ergibt sich in Absorption ein Spektrum aus der Überlagerung der (in Born-Oppenheimer-Näherung oder durch Herzberg-Teller-Kopplung) erlaubten Schwingungsübergänge. Bei merklichen Unterschieden in der Molekülgeometrie zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand findet man lange Progressionen in den jeweiligen Normalschwingungen. Jeder vibronische Übergang zeigt eine charakteristische Rotationsstruktur, aus der sich die Lage des Übergangsdipolmoments ermitteln lässt.



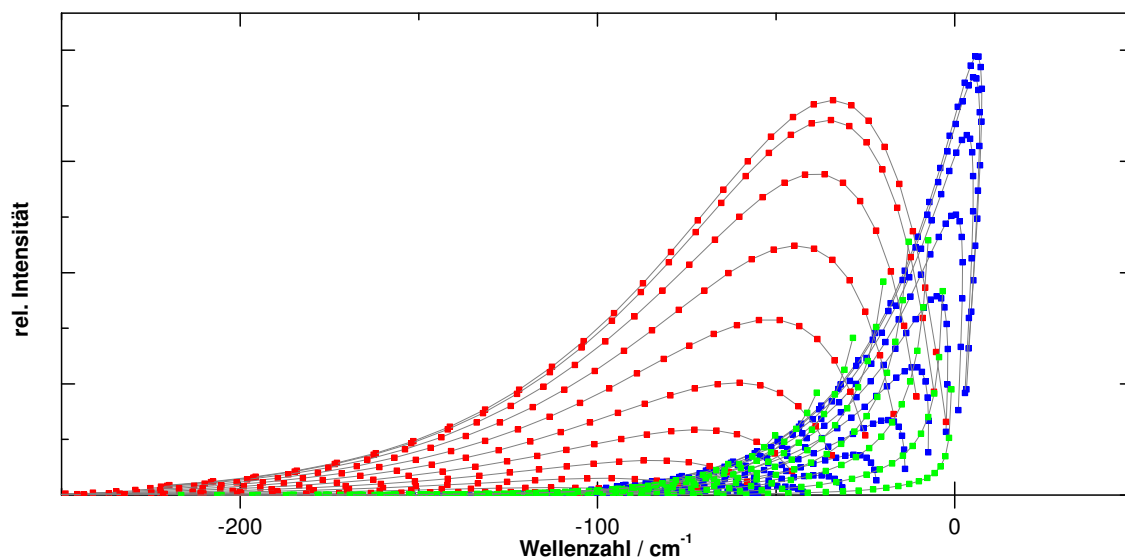


Abbildung 3.6.: Parallele Bande eines Symmetrischen Kreisels bei einer Temperatur von 300 K mit den Rotationskonstanten des Formaldehydmoleküls aus Kapitel A auf Seite 125. (rot:  ${}^qP$ -, grün:  ${}^qQ$ - und blau:  ${}^qR$ -Zweig)

### Absorptionsspektren von Symmetrischen Kreiseln

In parallelen Banden, solchen in denen das Übergangsmoment in Richtung der Quantisierungsachse zeigt, gilt:  $\Delta K = 0$ . Solche Übergänge werden mit  ${}^q$  gekennzeichnet. Im Spektrum zeigen sich für jeden Wert von  $K$  Teilbanden mit  $P$ -,  $Q$ - und  $R$ -Zweig ( $\Delta J = -1, 0, 1$ ). Die Energien ergeben sich nach Gleichung (3.5) oder Gleichung (3.6) mit dem Bandenursprung  $\tilde{\nu}_0$  aus der Energiedifferenz der beiden Zustände. Für zigarrenförmige Moleküle ist diese:

$$F_{qP}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 - 2C' J'' + \Delta C J''(J'' + 1) + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.30a)$$

$$F_{qQ}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 + \Delta C J''(J'' + 1) + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.30b)$$

$$F_{qR}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 + 2C' (J'' + 1) + \Delta C J''(J'' + 1) + (\Delta A - \Delta C) K''^2, \quad (3.30c)$$

worin  $\Delta C = C' - C''$  und  $\Delta A = A' - A''$  die Differenzen der Rotationskonstanten in Wellenzahleinheiten und  $J'', K''$  die Quantenzahlen des Anfangszustandes sind. Die Quantenzahlen des Endzustandes werden mit  $J', K'$  bezeichnet.

Die Übergänge für eine parallele Bande, wie sie sich für ein symmetrisches Molekül, das dem Formaldehydmolekül ähnelt, ergeben, sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Für die Rotationskonstanten  $C$  wurde der Mittelwert von  $B$  und  $C$  des asymmetrischen Moleküls eingesetzt. Die Multiplizität des Kernspinanteils ist für alle

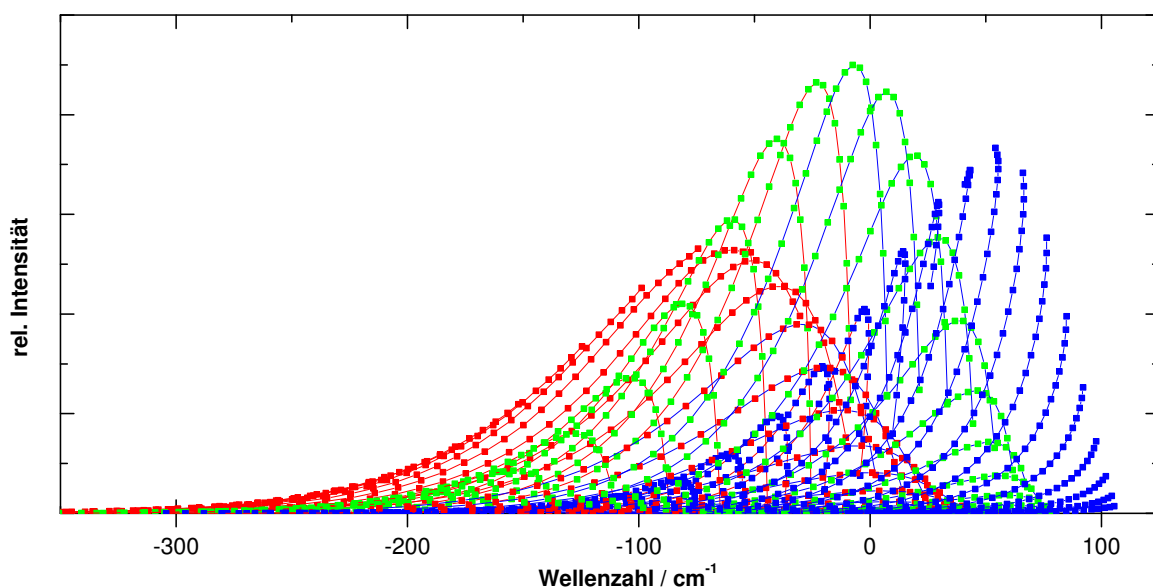


Abbildung 3.7.: Senkrechte Bande eines Symmetrischen Kreisels bei einer Temperatur von 300 K mit den Rotationskonstanten des Formaldehydmoleküls aus dem Anhang A auf Seite 125. Symbole:  $P$ - (rot),  $Q$ - (grün) und  $R$ -Zweig (blau), Linien:  $p$  (rot) und  $r$  (blau).

Symmetrien der Rotationsfunktionen gleich gewählt.

Die Struktur der Bande ergibt sich aus der Überlagerung der drei Teilbanden ( ${}^qP$ -,  ${}^qQ$ - und  ${}^qR$ -Zweig). Die Bande erscheint rotschattiert. Der  ${}^qR$ -Zweig zeigt eng zusammenliegende Bandenköpfe der Teilbanden mit gleichem  $J$ . Der  $J_0$ -Bandenkopf ist der intensivitätsstärkste und liegt energetisch am höchsten. Die  ${}^qP$ - und  ${}^qQ$ -Zweige haben keine Bandenköpfe. Die Intensität des  ${}^qQ$ -Zweigs ist deutlich geringer als die der beiden anderen.

In senkrechten Banden, wo das Übergangsmoment senkrecht zur Quantisierungsachse liegt, gilt:  $\Delta K = \pm 1$ . Übergänge mit  $\Delta K = -1$  werden durch  $p$ , die mit  $\Delta K = 1$  mit  $r$  bezeichnet. Auch für eine solche Bande ergibt sich die Übergangsenergie aus

der Energiedifferenz von End- und Anfangszustand.

$$F_{pP}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 - 2C' J'' + \Delta C J''(J'' + 1) + (A' - C') - 2(A' - C')K'' + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.31a)$$

$$F_{rP}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 - 2C' J'' + \Delta C J''(J'' + 1) + (A' - C') + 2(A' - C')K'' + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.31b)$$

$$F_{pQ}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 + \Delta C J''(J'' + 1) + (A' - C') - 2(A' - C')K'' + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.31c)$$

$$F_{rQ}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 + \Delta C J''(J'' + 1) + (A' - C') + 2(A' - C')K'' + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.31d)$$

$$F_{pR}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 + 2C' (J'' + 1) + \Delta C J''(J'' + 1) + (A' - C') - 2(A' - C')K'' + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.31e)$$

$$F_{rR}(J'', K'') = \tilde{\nu}_0 + 2C' (J'' + 1) + \Delta C J''(J'' + 1) + (A' - C') + 2(A' - C')K'' + (\Delta A - \Delta C) K''^2 \quad (3.31f)$$

Eine solche Absorptionsbande ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Sie ist die Überlagerung der sechs Teilbanden  ${}^pP$ ,  ${}^rP$ ,  ${}^pQ$ ,  ${}^rQ$ ,  ${}^pR$  und  ${}^rR$ . Die senkrechte Bande stellt sich symmetrischer zum Bandenursprung als die parallele Bande dar. Das Maximum der Überlagerung der Teilbanden liegt bei den stärksten Linien des  ${}^rQ_{J_0}$ - und  ${}^pQ_{J_1}$ -Zweiges. Bei einer Temperatur von 300 K liegt das Maximum bei  $J = 9$ . Wie bei der parallelen Bande bilden hier die  ${}^rR$ -Zweige Bandenköpfe.

### Absorptionsspektren von Asymmetrischen Kreiseln

Die Struktur der Absorptionsspektren von Asymmetrischen Kreiseln ergibt sich aus den Energiedifferenzen zwischen Zuständen, zwischen denen Übergänge erlaubt sind. Bei geringer Asymmetrie ähneln die Banden denen des Symmetrischen Kreisels des korrespondierenden Grenzfalles. Allerdings existieren, da die beiden Nichtquantisierungsachsen nicht mehr äquivalent sind, zwei Typen senkrechter Banden. Man unterscheidet B-Typ und C-Typ. Der Vergleich beider Typen für ein zigarrenförmiges Molekül in Abbildung 3.8 zeigt weitestgehende Ähnlichkeit. Lediglich die Bandenmitte unterscheidet sich merklich. Dieser Unterschied rührt von den verschiedenen Auswahlregeln bezüglich der Quantenzahl  $K_1$  her. Bei der B-Typ-Bande ändert  $K_1$  die Parität, bei der C-Typ-Bande nicht. Besonders auffällig ist die hohe Intensität in der  ${}^rQ_{J_0}$ -Teilbande des C-Typs.

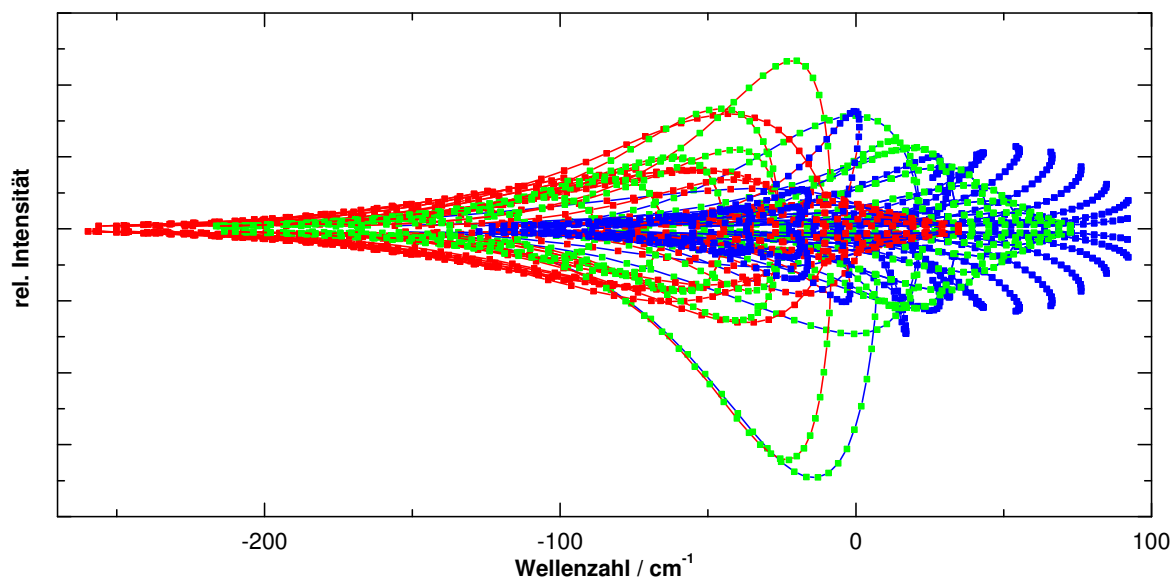


Abbildung 3.8.: Vergleich der Senkrechten Banden (oben B-Typ, unten C-Typ) eines Asymmetrischen Kreisels bei einer Temperatur von 300 K mit den Rotationskonstanten des Formaldehydmoleküls aus dem Anhang A auf Seite 125. Symbole: *P*- (rot), *Q*- (grün) und *R*-Zweig (blau), Linien: *p* (rot) und *r* (blau).

## 4. Linienverbreiterung

Von einem Ensemble identischer Moleküle im gasförmigen Zustand wird nicht nur Licht absorbiert, dessen Energie der Differenz zweier Energieniveaus der Moleküle entspricht, sondern auch solches mit davon geringfügig abweichender Energie. Dieser Effekt wird als Linienverbreiterung bezeichnet. Für sein Auftreten sind verschiedene Mechanismen verantwortlich. Die für die Spektroskopie mit einer schmalbandigen, kontinuierlichen Lichtquelle wichtigsten sind im folgenden aufgeführt.

### 4.1. Verbreiterungsmechanismen

#### Natürliche Linienbreite

Aufgrund der quantenmechanischen Energie-Zeit-Unschärfe bewirkt die endliche Verweildauer des mit dem Licht wechselwirkenden Moleküls im angeregten Zustand, aber auch im rotationsangeregten vibronischen Grundzustand, eine endliche Breite beider Energieniveaus. Daher können Photonen eines gewissen Energieintervalls vom Molekül absorbiert werden. Diese, die *natürliche*, Linienbreite beträgt bei elektronischen Übergängen mit Lebensdauern im ns-Bereich einige Megahertz.

Die klassische Beschreibung des Moleküls als elektrischer Dipol ergibt eine gedämpfte Schwingung, wobei die Dämpfungskonstante der reziproken Lebensdauer entspricht. Für die Absorption im optischen Bereich ergibt die Fourier-Analyse der gedämpften Schwingung für die Intensität  $I(\omega)$  im Frequenzraum ein Lorentz-Profil [Dem81, Seite 84]:

$$I(\omega) = I_0 \left( 1 - \frac{\gamma \frac{\omega_0}{c} B_{if} (N_i - \frac{g_i}{g_f} N_f)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{\gamma}{2})^2} \right) \quad (4.1)$$

mit den vollen Halbwertsbreiten

$$\Delta\omega = \gamma \quad \text{und} \quad \Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \quad (4.2)$$

$B_{if}$  ist der Einsteinkoeffizient der induzierten Emission,  $N_i$  und  $N_f$  sind die Besetzungszahlen des Ausgangs- und des Endzustandes,  $g_i$  und  $g_f$  die statistischen Gewichte beider Zustände.  $\gamma = \gamma_i + \gamma_f$  ist die Summe der Zerfallskonstanten beider

Zustände und berücksichtigt neben spontaner Emission auch solche durch nicht-strahlende Übergänge.

#### Quantenmechanische Beschreibung

Das quantenmechanische System kann im einfachsten Fall durch zwei Energieniveaus  $i$  (Ausgangs-) und  $f$  (Endzustand), die Eigenzustände des Hamiltonoperators des Systems sind, beschrieben werden. Unter dem Einfluss einer äußeren Störung, wie sie eine einfallende Elektromagnetische Welle darstellt, kann das System von einem in den anderen Zustand übergehen.

Die zeitliche Entwicklung eines Ensembles solcher Systeme wird durch die zeitliche Entwicklung der 2x2-Dichtematrix  $\rho$  bestimmt [Shi76]

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho] - \frac{(\Gamma\rho + \rho\Gamma)}{2} \quad (4.3)$$

$\hat{H}$  ist der Hamiltonoperator,  $\Gamma$  eine Diagonalmatrix, die den Zerfall in alle anderen Niveaus beschreibt.

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \gamma_i & 0 \\ 0 & \gamma_f \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Die Zerfallsraten  $\gamma_i$  und  $\gamma_f$ , die reziproken Lebensdauern, sind konstant. Die Eigenenergien des ungestörten Systems sind  $W_i$  und  $W_f$ .

Der Hamiltonoperator für das System unter dem Einfluss eines Elektromagnetischen Feldes

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t = \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i\omega t} + \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i\omega t*} \quad (4.5)$$

kann mit dem elektrischen Dipoloperator  $\mu$  dargestellt werden als:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} W_i & -\mu \cdot \mathbf{E} \\ -\mu \cdot \mathbf{E} & W_f \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Mit der Lösung der Differentialgleichung für die Matrixelemente von  $\rho$  lässt sich das durch das Lichtfeld induzierte atomare Dipolmoment  $p$  berechnen:

$$p = \text{Spur}(\rho\mu) = -\frac{|\mu_{if}|^2}{2\hbar} \Delta\rho^0 \frac{\omega - \omega_0 + i\gamma_R}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_R^2 + \gamma_R\tau|x|^2} E_0 e^{i\omega t} + \dots \quad (4.7)$$

hier ist  $\mu_{if}$  der dem anregenden Feld parallele Teil des elektrischen Dipolmoments,  $\Delta\rho^0 = \rho_{ii}^0 - \rho_{ff}^0$  die Besetzungsdifferenz,  $\omega_0 = \frac{(W_f - W_i)}{\hbar}$  die Mittenfrequenz des Übergangs,  $\omega$  die Frequenz des anregenden Feldes,  $\gamma_R = \frac{\gamma_i + \gamma_f}{2} = \frac{\gamma}{2}$  die mittlere Relaxationsrate,  $x = \frac{\mu_{if} E_0}{\hbar}$  die charakteristische Rabi-Frequenz und  $\tau = \frac{\gamma_i^{-1} + \gamma_f^{-1}}{2}$  die mittlere

Lebensdauer.

Der lineare Absorptionskoeffizient  $\alpha(\omega)$  eines Gases dieses Zwei-Zustands-Systems mit einer Teilchenzahldichte  $N$  ist dann:

$$\alpha(\omega) = \frac{N\Delta\rho^0|\mu_{if}|^2k}{\epsilon_0\hbar} \frac{\gamma_R}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_R^2 + \gamma_R\tau|x|^2} \quad (4.8)$$

Dies ist eine Lorentzfunktion mit der vollen Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_h = 2\sqrt{\gamma_R^2 + \gamma_R\tau|x|^2} \quad . \quad (4.9)$$

Die Absorptionslinie verbreitert sich also mit stärker werdendem Elektrischen Feld. Gleichung (4.9) lässt sich umschreiben zu:

$$\Delta\omega_h = 2\gamma_R\sqrt{1 + \frac{P}{P_s}} \quad P_s = \frac{\epsilon_0c\hbar^2\gamma_RA}{2|\mu_{if}|^2\tau} \quad (4.10)$$

$P_s$  ist die Sättigungsleistung, die die beleuchtete Fläche  $A$  durchdringt. Ist die eingestrahlte Leistung  $P$  auf der Fläche  $A$  wesentlich geringer als  $P_s$ , so ergibt Gleichung (4.10) die natürliche Linienbreite aus Gleichung (4.2), der zusätzliche Teil ist die Sättigungsverbreiterung.

### Dopplerverbreiterung

Unterschiedliche Geschwindigkeiten der untersuchten Moleküle bezüglich des einfallenden Lichtes lassen die individuellen Moleküle aufgrund des Dopplereffektes Licht unterschiedlicher Frequenz absorbieren. Bei typischen Molekülgeschwindigkeiten um  $v \approx 300 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  ergibt sich eine relative Energieverschiebung von  $\frac{v}{c}$  ( $\approx 10^{-6}$ ) im nahen Ultraviolett ( $\approx 10^{15}$  Hz) also etwa 1 GHz.

Die thermische Geschwindigkeitsverteilung  $v_x$  bezüglich einer Vorzugsrichtung  $x$  ist die eindimensionale Maxwell-Verteilung [KS95]:

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (4.11)$$

Mit  $m$  als der Molekülmasse,  $T$  der Temperatur des Gases und  $k$  der Boltzmann-Konstante.

Für den Bereich thermischer Bewegung von Molekülen ist die Dopplerverschiebung  $\delta\nu$  des vom bewegten Molekül ausgesandten Lichtes linear von dessen Geschwindigkeit abhängig:

$$\delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v_x}{c} \quad (4.12)$$

Damit ergibt sich für die spektrale Verteilung der Linienintensität

$$I(\nu) = I_0 \sqrt{\pi \ln(2)} \frac{2}{\pi \Delta \nu} e^{-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\frac{\Delta \nu}{2}}\right)^2 \ln(2)} \quad (4.13)$$

Dies ist eine Gaußverteilung mit einer Halbwertsbreite von

$$\Delta \nu = \sqrt{8 \ln(2)} \sqrt{\frac{kT}{mc^2}} \nu_0 \quad (4.14)$$

Für die in dieser Arbeit betrachteten Übergänge im nahen Ultraviolett um  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  ergibt sich für das Formaldehydmolekül bei einer Temperatur von  $T = 300\text{ K}$  eine Dopplerbreite von etwa  $0.068\text{ cm}^{-1}$ .

#### Druckverbreiterung

Ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen kleiner oder in der gleichen Größenordnung wie der Weg, den die Teilchen im angeregten Zustand zurücklegen, ist also die Lebensdauer des angeregten Zustandes größer als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, so wird die Linienform merklich durch die stattfindenden Stöße beeinflusst.

Dabei sind zwei Prozesse zu unterscheiden:

- *Übergangsinduzierende Stöße*: bewirkt ein Stoß die Relaxation des Teilchens, so ändert sich dadurch die Zerfallskonstante der betrachteten Teilchenzustände proportional zum Gasdruck  $p$

$$\gamma = \gamma^0 + \frac{(C_i + C_f)p}{2} \quad (4.15)$$

$C_i$  und  $C_f$  sind dabei die Übergangsraten durch Stöße in den beiden Zuständen.

- *Phasenverändernde Stöße*: beim Stoß verändert sich die Phase der Wellenfunktion beider Zustände nicht im gleichen Maße. Dadurch ergibt sich mit dem Phasenunterschied der beiden Zustände  $\Delta\Theta$  eine Änderung des Elementes  $\rho_{if}$ , der Dichtematrix  $\rho$  [Shi76]:

$$\Delta\rho_{if\text{Stoß}} = \langle e^{i\Delta\Theta} - 1 \rangle \rho_{if} \quad (4.16)$$

Neben der Verbreiterung der Absorptionslinien beobachtet man eine dem Druck proportionale Verschiebung des Linienschwerpunktes. Diese Verschiebung erklärt sich aus der Veränderung der molekularen Energieniveaus bei Annäherung des Stoßpartners.



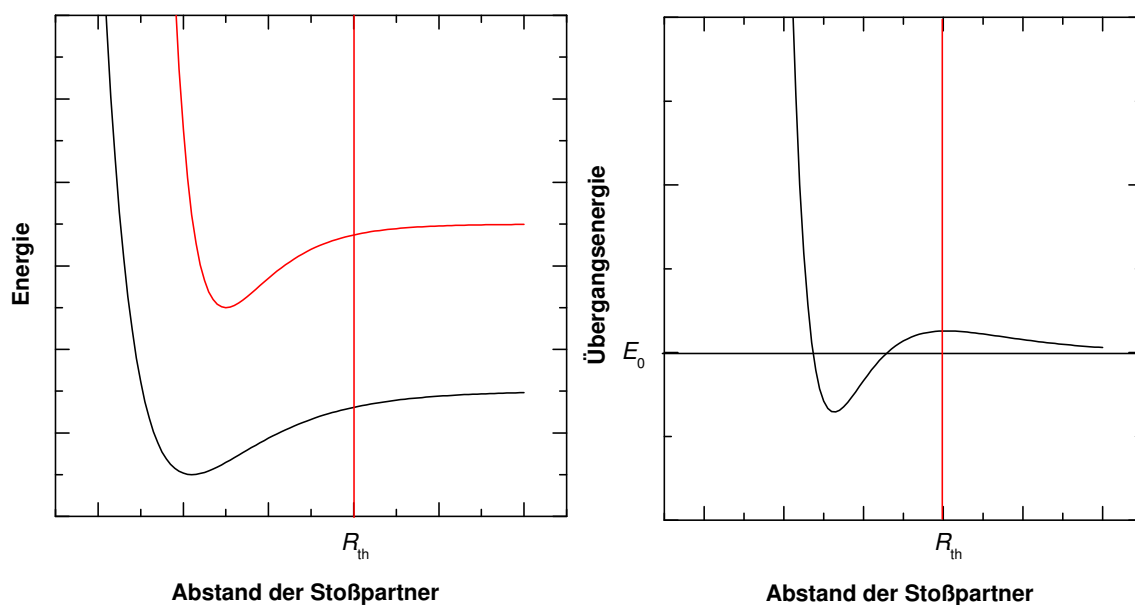


Abbildung 4.1.: (links): Potentialverlauf des Molekül-Stoßpartner-Systems bei Variation des Abstandes der Stoßpartner (rechts:) Übergangsenergie (Differenz der Potentiale) mit Blauverschiebung gegenüber dem ungestörten Molekül ( $E > E_0$ ) für den mittleren Abstand  $R_{th}$ .

Die Lage der Energieniveaus des absorbierenden Moleküls bei Variation des Abstandes  $R$  zum Stoßpartner ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

- Bei großen Entfernungen entspricht sie der des ungestörten Moleküls.
- Eine Annäherung im Bereich einiger Atomdurchmesser führt zu einer Wechselwirkung der Elektronenhüllen der Moleküle. Diese Wechselwirkung ist bei elektrisch neutralen Molekülen attraktiv, die Energieniveaus werden abgesenkt.
- Nähern sich die Teilchen so weit, dass die Elektronenwolken merklich überlappen, so ergibt sich eine repulsive Coulombwechselwirkung; die Energieniveaus werden oberhalb der Lage im ungestörten Molekül liegen.

Die exakte Gestalt des Potentialverlaufs hängt dabei von der Elektronenkonfiguration ab. Sie wird sich daher bei unterschiedlichen elektronischen Zuständen unterscheiden. Daher ergibt sich bei Anwesenheit eines Stoßpartners, wie in Abbildung 4.1 dargestellt ist, eine gegenüber dem ungestörten Molekül verschobene Übergangsenergie. Diese Verschiebung kann sowohl positiv als auch negativ sein.

Im thermischen Gleichgewicht ergibt sich aus der mittleren Teilchenenergie ein mittlerer Annäherungsabstand  $R_{th}$ . Aufgrund der Energieverteilung der Teilchen

variiert auch ihre Übergangsenergie. Die Folge ist eine Verbreiterung und Verschiebung der Absorptionslinie, die zudem eine Asymmetrie aufweisen kann.

Bei einer positiven Verschiebung wird kinetische Energie des Stoßsystems in interne Energie des Moleküls umgewandelt, bei einer negativen Verschiebung erhöht sich die kinetische Energie beim Stoß.

Eine Möglichkeit, den Stoßvorgang quantitativ zu beschreiben, besteht in der Betrachtung des angeregten Moleküls als gedämpfter Oszillator, die von Lindholm [Lin45] eingeführt wurde. Wie in [Dem81, Seite 89] detailliert dargestellt wird, bewirken inelastische Stöße eine Dämpfung des Oszillators, die zu einer geringeren Lebensdauer des angeregten Zustandes führt. Bei den inelastischen Stößen wird die Anregungsenergie  $\Delta E = E_i - E_f$  des Moleküls in Bewegungsenergie des Stoßsystems umgesetzt. Die effektive Lebensdauer des angeregten Zustandes verringert sich durch solche Stöße. Die Häufigkeit solcher Stöße nimmt mit steigendem Druck  $p$  zu. Zum Anteil der spontanen Emission  $\gamma_{\text{sp}}$  ergibt sich ein druckproportionaler Anteil der Zerfallskonstanten  $\gamma_{\text{Stoss}}$ .

$$\gamma = \gamma_{\text{sp}} + \gamma_{\text{Stoss}} \quad (4.17)$$

$\gamma_{\text{Stoss}}$  lässt sich mit der reduzierten Masse der Stoßpartner  $\mu$ , der mittleren Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner  $\bar{v}$  und der Teilchenzahldichte  $N$  schreiben als

$$\gamma_{\text{Stoss}} = \sigma_{if}^{\text{Stoss}} \bar{v} N = \sigma_{if}^{\text{Stoss}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \frac{p}{kT} = \sigma_{if}^{\text{Stoss}} \sqrt{\frac{8}{\pi\mu kT}} p \quad (4.18)$$

Elastische Stöße hingegen verändern die Lebensdauer nicht. Stattdessen verursachen sie eine Phasenverschiebung des Oszillators. Mit der sich aus dem intramolekularen Potential ergebenden Phasenverschiebung  $\eta(R)$  bei einem Molekülabstand  $R$  lässt sich die spektrale Linienintensität  $I(\omega)$  berechnen [Dem81]:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\frac{\gamma}{2} + N\bar{v}\sigma_b}{(\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_s)^2 + (\frac{\gamma}{2} + N\bar{v}\sigma_b)^2} \quad (4.19)$$

mit

$$\sigma_b = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos \eta(R)) R dR \quad (4.20)$$

und

$$\sigma_s = 2\pi \int_0^\infty \sin \eta(R) R dR \quad (4.21)$$

Gleichung (4.19) beschreibt eine Lorentzkurve mit einer Breite  $\Delta\omega = \gamma + 2N\bar{v}\sigma_b$ ,

die um  $\delta\omega = N\bar{v}\sigma_s$  gegenüber der ungestörten Emissionsfrequenz  $\omega_0$  verschoben ist.  $\sigma_s$  und  $\sigma_b$  sind aufgrund der Teilchenzahldichteabhängigkeit dem Druck proportional und über die mittlere Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}$  temperaturabhängig.

Durch Variation der mittleren Teilchenenergie, also durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienparameter, lässt sich der Verlauf der Differenz der Potentialkurven bestimmen. Solche Messungen können zum besseren Verständnis der Stoßvorgänge beitragen.

### Quantenmechanische Beschreibung

Eine genauere quantitative Beschreibung dieses Vorgangs, insbesondere die Abhängigkeit der Linienparameter von der Rotationsquantenzahl in Molekülen, erfordert eine quantenmechanische Betrachtung des Stoßvorgangs. Hierbei ist es notwendig, vereinfachende Annahmen zu machen. So beschreibt man die Bahnen der interagierenden Teilchen mittels derjenigen von Punktdipolen auf klassischen Trajektorien. Diese Vereinfachung lässt sich durch folgende Abschätzung begründen: Bei Zimmertemperatur ( $E_{kin} \approx \frac{1}{40}$  eV) beträgt die de-Broglie-Wellenlänge eines Formaldehydmoleküls ( $m_{\text{H}_2\text{CO}} = 30$  u)  $\lambda_{\text{H}_2\text{CO}} \approx 0.3$  Å, die des Heliums  $\lambda_{\text{He}} \approx 0.9$  Å. Die maximale Annäherung der Stoßpartner ist um eine Größenordnung größer, da bei Annäherung innerhalb des van-der-Waals-Radius (mehrere Atomradien) die elektrostatische Abstoßung schnell wächst.

Unter dieser Annahme konnte P. W. Anderson bereits 1949 eine allgemeine Theorie der Druckverbreiterung formulieren [And49]. Hierbei werden sowohl inelastische Stöße, bei denen das Molekül nach dem Stoß einen anderen energetischen Zustand als davor besitzt, als auch elastische Stöße, bei denen aufgrund der Annäherung eine Verschiebung der Energieniveaus stattfindet, berücksichtigt. Bei den elastischen Stößen kommt es lediglich zu einer Phasenverschiebung der emittierten Strahlung vor und nach dem Stoß. Die Theorie von Anderson ist eine semiklassische Theorie in dem Sinne, dass die Bahnen der interagierenden Moleküle als klassische Trajektorien betrachtet werden. Eine Näherung besteht in der Beschränkung auf gradlinige Trajektorien vor und nach dem Stoß. Der tatsächliche Verlauf der Molekülbahnen während des Stoßes wird nicht beachtet. Anderson betrachtet nur Stöße, bei denen die kinetische Energie der Moleküle vor und nach dem Stoß gleich groß ist.

Innerhalb der Grenzen dieser Theorie ergibt sich neben einer druckabhängigen Linienverbreiterung auch eine -verschiebung. Sowohl die Linienverbreiterung als auch die -verschiebung sind dabei proportional zum Druck.

### Geschwindigkeitsändernde Stöße

In Erweiterung der Andersonschen Theorie berücksichtigten Tsao und Curnutte [TC62] auch Stöße, bei denen ein Energieübertrag zwischen Rotation und Translation statt-

findet. Die Geschwindigkeiten der Moleküle können sich also während des Stoßes ändern. Dadurch ändert sich auch der Rotationszustand. Es ergeben sich Stoßauswahlregeln, die wie normale Auswahlregeln die Anzahl möglicher Übergänge einschränken. Dabei sind Stöße nur bis zu einer maximalen Quantenzahländerung möglich.

Dies führt zu einer Quantenzahlabhängigkeit der Verbreiterung. Dadurch, dass nur Übergänge in benachbarte Rotationsniveaus stattfinden, hängt die Wahrscheinlichkeit des Stoßes von der Dichte der Energieniveaus ab. Mit steigender Hauptrotationsquantenzahl  $J$  nimmt diese Dichte ab. Daher ist meist eine Abnahme der Verbreiterung mit wachsendem  $J$  zu beobachten.

#### **Dicke Einengung**

Beim elastischen Stoß eines angeregten Moleküls bleibt die kinetische Energie erhalten, die Bewegungsrichtung ändert sich jedoch. Stößt das Molekül oft bevor es relaxiert, so tritt eine effektive Reduktion der Dopplerbreite ein. Dieser Effekt ist als Dicke-Einengung bekannt [Shi76].

Im Infraroten- und Mikrowellenbereich, wo die Lebensdauern der angeregten Zustände groß sind, führt dieser Effekt dazu, dass bei geringem Druck, wo die Dopplerbreite größer als die Druckbreite ist, eine Linieneinengung bei zunehmendem Druck zu beobachten ist. Im Sichtbaren und UV hingegen ist der Effekt aufgrund der kürzeren Lebensdauern der angeregten Zustände weniger stark ausgeprägt.

#### **Linienbreite im Experiment**

Im realen Experiment beobachtet man eine Überlagerung aller bisher genannten Effekte. Die resultierende spektrale Linienform ist eine Faltung aus den homogenen und inhomogenen Effekten. Jede Dopplerklasse zeigt eine Druckverbreiterung. Die natürliche Linienbreite ist bei Temperaturen um 300 K im Vergleich zur Dopplerbreite vernachlässigbar gering. Im Bereich geringen Druckes bestimmt die Dopplerverbreiterung die Linienbreite, bei hohem Druck ist die Linie hauptsächlich druckverbreitert. Im Bereich dazwischen sind beide Effekte zu berücksichtigen. Daher ist die zu beobachtende Linienform in diesem Bereich komplizierter. Das Lorentzprofil jeder Dopplerklasse muss mit dem Gaußprofil der Geschwindigkeitsverteilung gefaltet werden.

Die  $n_{v_x} dv_x$  Teilchen im Geschwindigkeitintervall  $v_x dv_x$  absorbieren durch die Druckverbreiterung im Bereich des Lorentz-Profils  $L(\nu - \nu')$  mit der Linienmitte bei  $\nu' = \nu_0(1 + \frac{v_x}{c})$ . Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen  $G(\nu') d\nu = P(v_x) dv_x$  ist die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung aus Gleichung (4.11), ein Gaußprofil.

Die resultierende Linienform aller Teilchen ist daher:

$$I(\nu) = I_0 \int_0^\infty G(\nu') L(\nu - \nu') d\nu' \quad (4.22)$$

Diese Faltung des Lorentz-Profiles der Druckverbreiterung mit dem Gaußprofil der Dopplerverbreiterung ergibt ein Voigt-Profil. Es ist von der Form:

$$I(\nu) = C \int_0^\infty \frac{e^{-\left(\frac{\nu' - \nu_0}{\Delta\nu/2}\right)^2} (\gamma/2)}{(\nu - \nu')^2 + (\gamma/2)^2} d\nu' \quad (4.23)$$

Das Voigt-Profil lässt sich nicht analytisch darstellen, es muss numerisch berechnet werden.

Kann zusätzlich eine Dicke-Einengung beobachtet werden, so ergeben sich systematische Abweichungen vom Voigt-Profil.

## 4.2. Mathematische Modellierung von Linienprofilen

Die Linienform einer Spektrallinie eines Moleküls ist entsprechend der Überlagerung der oben genannten Effekte die Faltung von einer Lorentz-Funktion mit einer Gauß-Funktion, eine Voigt-Funktion. Diese Funktion ist nicht analytisch und muss daher näherungsweise berechnet werden. Eine effiziente Möglichkeit ist die Modellierung nach Humlicek [Hum79]. Hierbei wird das Linienprofil durch die Linienposition  $x_0$ , die Linienstärke  $a_0$  und die beiden Breiten des Gauß- und Lorentzanteils  $w_g$  und  $w_l$  parametrisiert. Die Druckabhängigkeit der Lorentzbreite kann dann durch den Verbreiterungskoeffizienten  $\gamma$  beschrieben werden. Da  $w_l$  dem Druck  $p$  direkt proportional ist, gilt

$$w_l = \gamma p \quad (4.24)$$

Gleiches gilt für die Linienverschiebung. Sie wird durch den Verschiebungskoeffizienten  $\delta$  quantifiziert. Es ist dann

$$x_0 = x_{00} + \delta p \quad (4.25)$$

wobei  $x_{00}$  die Position der Linie ohne störende Stöße, also bei reiner Dopplerverbreiterung, bezeichnet.

### Geschwindigkeitsändernde Stöße

Berücksichtigt man die geschwindigkeitsverändernden Stöße, so ist das Linienprofil nicht mehr durch eine Voigt-Funktion beschreibbar. Stattdessen sind in den beiden Grenzfällen der weichen und harten Stöße die Galatry-Funktion oder die Rauti-

an-Funktion, die ebenfalls durch geeignete Methoden numerisch berechnet werden müssen, zu verwenden.

Weiche Stöße sind solche, bei denen die Geschwindigkeit des Moleküls nach dem Stoß mit der vor dem Stoß stark korreliert ist. Im Gegensatz dazu besteht bei harten Stößen kein statistischer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit vor und nach dem Stoß.

Eine genauere Diskussion dieser Zusammenhänge findet man in der Doktorarbeit von H. Valipour [Val01]. Beide Funktionen werden zusätzlich mit dem Einengungsparameter  $\beta$  parametrisiert.

Auch die Linieneinengung  $\beta$  ist dem Druck proportional. Die Proportionalitätskonstante ist der Einengungskoeffizient  $\eta$ .

$$\beta = \eta p \quad (4.26)$$

Näherungsweise lässt sich  $\eta$  aus makroskopischen Daten bestimmen. Hierzu muss der optische Diffusionsdurchmesser  $d_{1j}$  durch den Mittelwert der Kraftkonstanten  $\sigma_j$  der stoßenden Teilchen und dem optischen Diffusionsdurchmesser des gestörten Teilchens  $d_1$  genährt werden.

$$\eta = \frac{16}{3\pi} \frac{d_{1j}^2}{m \bar{v}_{ij}} \quad (4.27)$$

Die Relativgeschwindigkeit der Moleküle  $\bar{v}_{ij}$  mit der reduzierten Masse  $m_{1j}$  ist

$$\bar{v}_{ij} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m_{1j}}} \quad (4.28)$$

## 5. Formaldehyd

Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) ist das Aldehyd des Methans, mit systematischem Namen Methanal. Es liegt bei Normalbedingungen in polymerisierter Form als Paraformaldehyd vor. Der Dampfdruck über Paraformaldehyd bei 305 K beträgt 2 mbar [DIW59]. Das Gas reizt die Schleimhaut und hat einen stechenden Geruch. Mit einer maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von 0.5 ppm zählt es zu den potentiell karzinogenen Stoffen.

### 5.1. Elektronische Konfiguration

Im elektronischen Grundzustand ist das Formaldehydmolekül planar und besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abbildung 5.1). Der Abstand von Kohlenstoff- und Sauerstoffatom im elektronischen Grundzustand ist  $r_{\text{CO}}$ , der des Kohlenstoffatoms zu den Wasserstoffatomen  $r_{\text{CH}}$ . Der Winkel der zwischen den Wasserstoffatomen wird mit  $\delta_{\text{HCH}}$  bezeichnet. Die Werte dieser Größen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Achse durch das Sauerstoff- und das Kohlenstoffatom ist eine zweizählige Rotationsachse, die beiden Symmetrieebenen liegen in und senkrecht zur Molekülebene. Die Molekülorbitale können durch ihr Symmetrieverhalten bezüglich der Symmetrioperationen der  $C_{2v}$ -Punktgruppe charakterisiert werden. Die Charaktertafel dieser Punktgruppe ist in Tabelle 5.2 angegeben. Nach IUPAC-Konvention ist hier die  $z$ -Achse mit der Rotationsachse identisch und die  $x$ -Achse steht senkrecht zur Molekülebene.

Die sich durch lineare Kombination der Atomorbitale unter Beachtung der Molekülsymmetrie ergebenden Molekülorbitale sind folgende: Die energetisch niedrig-

Tabelle 5.1.: Geometrie des Formaldehydmoleküls im  $\tilde{X}^1A_1$ -Grundzustand und im  $\tilde{A}^1A_2$ -Zustand [CR83].

	$\tilde{X}^1A_1$			$\tilde{A}^1A_2$	
$r_{\text{CO}}$	1.2033	$\pm 0.0010$	Å	1.331	Å
$r_{\text{CH}}$	1.101	$\pm 0.002$	Å	1.095	Å
$\delta_{\text{HCH}}$	116°18'	$\pm 15'$		118°12'	
$\alpha$				34°0'	

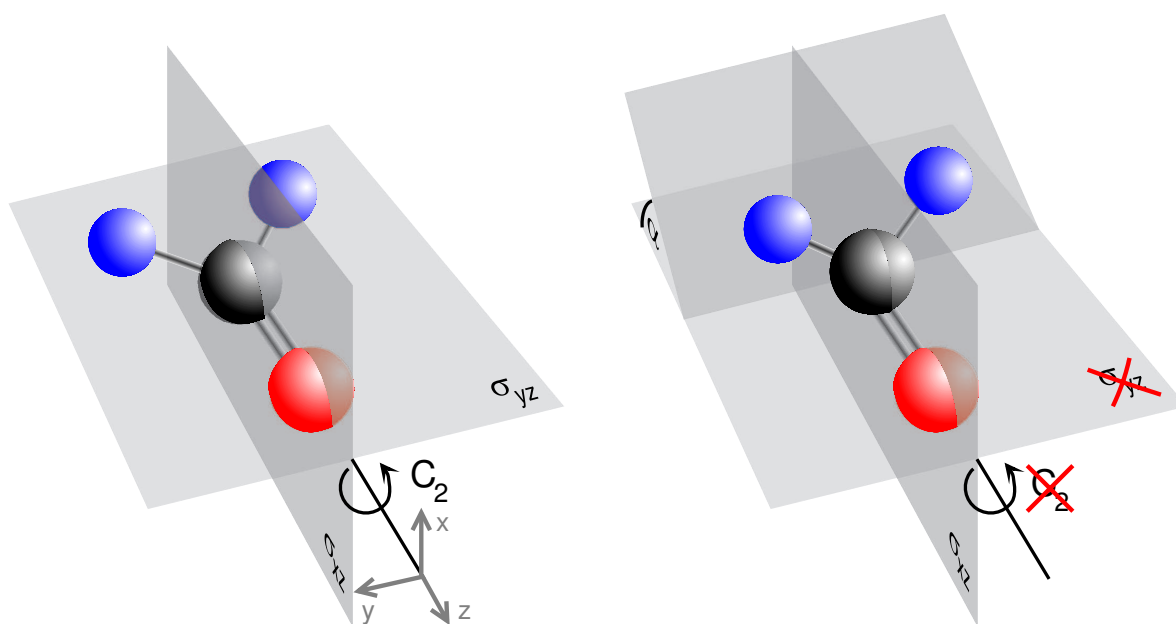


Abbildung 5.1.: Das Formaldehydmolekül im elektronischen Grundzustand (linke Abbildung) und im ersten angeregten elektronischen Zustand (rechte Abbildung).

Tabelle 5.2.: Die Charaktertafel der  $C_{2v}$ -Punktgruppe mit den Charakteren der Translationen  $T_i$  in den Raumrichtungen.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$T_z$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$T_x$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$T_y$

sten Orbitale sind die nichtbindenden Orbitale um das Kohlenstoff- und Sauerstoffatom  $a_1 1s(C)$  und  $a_1 1s(O)$ , die nicht an der Valenzstruktur beteiligt sind. Durch die Überlagerung der  $2s(C)$ - und  $2p_z(O)$ -Atomorbitale entsteht das  $1a_1 \sigma(CO)$ -Orbital; symmetrische und antisymmetrische Überlagerung der  $1s(H)$ -Orbitale ergeben die  $2a_1 \sigma(CH)$ - und  $1b_2 \sigma(CH)$ -Orbitale.

Die drei energetisch höchst liegenden besetzten Orbitale sind das  $3a_1 \sigma n(CO)$  bezeichnete  $2s(O)$ - $2p_z(C)$ -Hybridorbital am Sauerstoffatom, das durch symmetrische Überlagerung von  $2p_x(C)$  und  $2p_x(O)$  entstehende  $1b_1 \pi(CH)$ -Orbital und schließlich ein mit  $2b_2$  bezeichnetes nichtbindendes Orbital, das um das Sauerstoffatom lokalisiert ist und in der  $x$ - $y$ -Ebene liegt. Dieses Orbital ähnelt einem  $2p_y$ -Atomorbital des Sauerstoffs (siehe auch Abbildung 5.2).



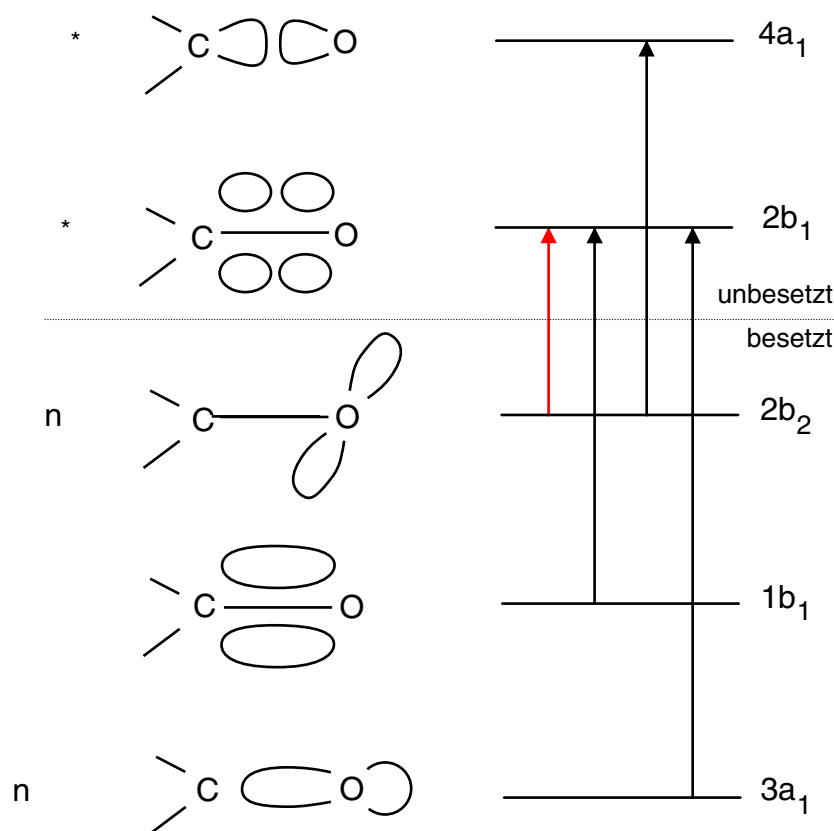


Abbildung 5.2.: Die drei energetisch höchst liegenden besetzten und die zwei untersten nicht besetzten Molekülorbitale des Formaldehydmoleküls.

Die elektronische Konfiguration des Grundzustandes ist somit:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2 \quad {}^1A_1$$

Das unterste nicht besetzte Orbital ist das antibindende  $2b_1\pi^*$ -Orbital zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff (entstehend aus der antisymmetrischen Überlagerung von  $2p_x(\text{C})$  und  $p_x(\text{O})$ ). Daher ist die elektronische Konfiguration des ersten angeregten Zustandes:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)(2b_1) \quad {}^1A_2(n, \pi^*), {}^3A_2(n, \pi^*)$$

Die  $A_2$ -Symmetrie ergibt sich als direktes Produkt der Symmetrien der nicht doppelt besetzten Orbitale.

$$b_1 \times b_2 = a_2$$

Tabelle 5.3.: Die Charaktertafel der  $C_s$ -Punktgruppe

$C_s$	E	$\sigma(xz)$	
$A'$	+1	+1	$T_z, T_x$
$A''$	+1	-1	$T_y$

Wird das Molekül in den niedrigsten unbesetzten elektronischen Zustand angeregt, so ergibt sich durch die Besetzung des antibindenden  $\pi^*$ -Orbitals eine Schwächung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Außerdem stellt sich eine gewinkelte Molekülkonfiguration ein (Tabelle 5.1 und Abbildung 5.1 rechts). Dieses Phänomen wurde bereits 1953 von A. D. Walsh [Wal53] vorhergesagt. Durch die Winkelung des Moleküls ändert sich der Charakter des  $\pi^*$ -Orbitals von einem  $p$ -Atomorbital zu einem  $s$ -Atomorbital, was mit einer Absenkung der Energie verbunden ist.

Lediglich das  $2b_1\pi^*$ -Orbital erfährt eine Reduktion der Energie, wenn sich das Molekül winkelt, da dem  $2p_x(C)$ -Atomorbital nichtbindender  $2s(C)$ -Charakter zuwächst. Das bindende  $1b_1\pi$ -Orbital hingegen wechselwirkt mit den  $\sigma$ -Zuständen und hat damit höhere Energie bei Verwinkelung des Moleküls. Der sich einstellende Molekülwinkel ist  $34.0^\circ$  im Singulett- und  $41.1^\circ$  im Triplettzustand [JB82].

Wegen der Verwinkelung besitzt der elektronisch angeregte Zustand eine geringere Symmetrie als der Grundzustand. Es gibt nur noch eine Symmetrieebene, die  $yz$ -Ebene. Die Wellenfunktionen sind somit unter der Punktgruppe  $C_s$  zu charakterisieren (Charaktertafel in Tabelle 5.3). Die Orbitale werden nun in  $a'$ - oder  $a''$ -Symmetrie unterteilt, wobei  $a_1$ - und  $b_1$ -Symmetrie in  $a'$ - und  $a_2$ - und  $b_2$ -Symmetrie in  $a''$ -Symmetrie übergehen.

## 5.2. Normalschwingungen

Die sechs Normalschwingungen des Formaldehyds sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Schwingungsfrequenzen für den  $\tilde{X}^1A_1$ - und den  $\tilde{A}^1A_2$ -Zustand sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Eine besondere Rolle nimmt hierbei die Biegeschwingung  $\nu_4$  im angeregten Zustand ein. Aufgrund der gewinkelten Molekülstruktur existieren zwei äquivalente Ruhelagen des Moleküls. Dies sind durch einen endlichen Potentialwall ( $356.5\text{ cm}^{-1}$  im Singulettzustand [JSI69]) getrennt. Dies führt zu einer Aufhebung der Energieentartung der Schwingungsenergien in den beiden Ruhelagen; es ergibt sich eine Aufspaltung, die größer wird, je näher die Schwingungsenergien der Höhe des Potentialwalls kommen. Um die Symmetrieeigenschaften des Moleküls im angeregten Zustand zu beschreiben, muss es als nicht starres System betrachtet werden, das

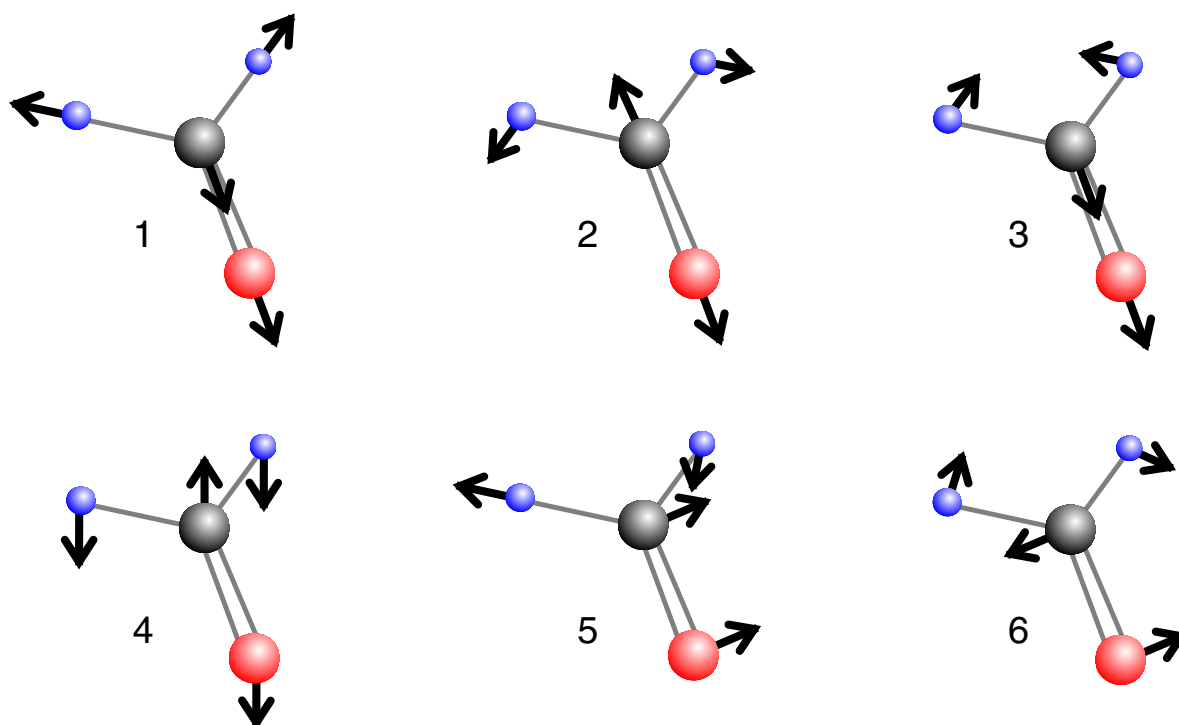


Abbildung 5.3.: Die sechs Normalschwingungen des Formaldehydmoleküls im Grundzustand.

Tabelle 5.4.: Frequenzen und Symmetrie der Normalschwingungen von Formaldehyd im  $\tilde{X}^1A_1$ - und im  $\tilde{A}^1A_2$ -Zustand [CR83].

Schwingung	$\tilde{X}^1A_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tilde{A}^1A_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symmetrie
$\nu_1$	2782.5	2846	$a_1$
$\nu_2$	1746.0	1183	$a_1$
$\nu_3$	1500.2	1293.1	$a_1$
$\nu_4$	1167.3	s. u.	$b_1$
$\nu_5$	2843.3	2968.3	$b_2$
$\nu_6$	1249.1	904	$b_2$
$4^1$	—	124.5	$b_1$
$4^2$	—	542.3	$a_1$
$4^3$	—	947.9	$b_1$
$4^4$	—	1429.3	$a_1$

die Inversionsbewegung vollführen kann. Dafür ergibt sich die  $G_4$ -Punktgruppe, die der  $C_{2v}$ -Punktgruppe isomorph ist. Die Schwingungsniveaus des nicht starren Formaldehyds im angeregten Zustand können also genau wie die des Grundzustandes durch die  $C_{2v}$ -Symmetrieoperationen charakterisiert werden.

### 5.3. Rotationsstruktur

Das Formaldehydmolekül ist ein leicht zigarrenförmiges Kreiselmolekül. Das kleinste Trägheitsmoment  $I_a$  liegt in Richtung der zweizähligen Drehachse, also in  $z$ -Richtung. Die Asymmetrie ( $\kappa \approx -0.96$ ) ist gering. Somit ist lediglich für kleine Werte von  $K_{-1}$  und große  $J$  Werte eine Aufspaltung der Rotationsniveaus zu beobachten. Daher bleibt  $K_{-1}$  eine gute Quantenzahl, die Rotationszustände werden durch Angabe der Hauptrotationsquantenzahl  $J$  und der Projektion auf die C-O-Achse  $K \equiv K_{-1}$  bezeichnet. Ist die asymmetrische Aufspaltung nicht vernachlässigbar, so wird dies durch Hinzufügen von  $o$  für  $K_1 = J - K_{-1}$  oder  $u$  für  $K_1 = J + 1 - K_{-1}$  kenntlich gemacht. Notation:  $J_K u, o$ .

Die für die in dieser Arbeit untersuchten Übergänge relevanten Rotationskonstanten für die  $2^1_0 4^1_0$ - und die  $2^2_0 4^1_0$ -Bande des  $\tilde{A}^1A_2$ -Zustandes sind in Tabelle A.1 im Anhang zusammengestellt.

### 5.4. Elektrische Dipolübergänge

#### Symmetrie des elektronischen Anteils

Der Grundzustand ( $\tilde{X}^1A_1$ ) des Formaldehyds ist total symmetrisch. Der erste angeregte Zustand,  $\tilde{a}^3A_2$ , ist ein elektronischer Triplett-Zustand. Elektrische Dipolübergänge zwischen beiden Zuständen sind sowohl interkombinations- als auch symmetrieverboten. Dennoch ist dieser Übergang sehr schwach ( $f \approx 10^{-6}$ , [BW63, S. 402]) im Absorptionsspektrum um 389 nm zu beobachten; er wird durch Spin-Bahn-Kopplung und Störung durch den  $^1A_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand möglich [MW75]. Dieser Spektralbereich kann mit der frequenzverdoppelten Strahlung einer kommerziellen Halbleiterlaserdiode, die eine Leistung von bis zu 50 mW im Bereich um 780 nm hat, überdeckt werden. Anfänglich sollte in dieser Arbeit ein solcher Aufbau realisiert werden. Der Übergang stellte sich jedoch als zu schwach heraus.

Der zweite angeregte Zustand ist der  $\tilde{A}^1A_2$ -Zustand. Dieser Übergang wird in der vorliegenden Arbeit wegen der im Vergleich zum  $\tilde{a}^3A_2$ -Zustand größeren Übergangswahrscheinlichkeit untersucht. Er entsteht wie der  $\tilde{a}^3A_2$ -Zustand bei Anregung eines Elektrons aus einem nichtbindenden  $p_y$ -Orbital des Sauerstoffatoms ( $b_2$ -

Symmetrie) in ein antibindendes  $\pi$ -Orbital auf der C-O-Verbindungsline ( $b_1$ -Symmetrie). Dabei ändert sich die Gesamtsymmetrie von  $A_1$  zu  $A_2$ . Damit die Übergangswahrscheinlichkeit nicht verschwindet, muss, wie in Abschnitt 3.3 auf Seite 28 beschrieben, das direkte Produkt der Symmetriecharaktere von Anfangs-, Endzustand und dem Übergangsdipolmoment total symmetrisch sein. In Born-Oppenheimer-Näherung ist der rein elektronische Übergang daher verboten, da es nach Tabelle 5.2 keine Komponente des Dipolmoments, die sich wie eine Translationen in gleicher Richtung transformiert, mit  $a_2$ -Charakter gibt. Ein Übergang in ein angeregtes Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustandes ist jedoch durch Herzberg-Teller-Kopplung möglich, sofern eine Schwingung geeigneter Symmetrie existiert.

Übergänge vom schwingungsfreien Grundzustand in angeregte Schwingungszustände von  $\nu_4$  ( $b_1$ -Symmetrie) mit einer ungeraden Anzahl von Schwingungsquanten sind daher möglich ( $A_2^e \times b_1^v = B_2^{ev}$ ). Das Übergangsmoment liegt dann nach Tabelle 5.2 in Richtung der  $y$ -Achse. Solche Übergänge sind die stärksten im Spektrum beobachteten, da durch Anregung der Biegeschwingung der Überlapp der Wellenfunktionen der beiden Zustände vergrößert wird, was zu größeren Franck-Condon-Faktoren führt.

Unter geringer Dispersion beobachtet man im Absorptionsspektrum von Formaldehyd sowohl die stärkere  $4_0^1$ - als auch die schwächere  $4_0^3$ -Bande. Beide stehen am Anfang einer Folge unterschiedlicher Schwingungsquanten der totalsymmetrischen C-O Streckschwingung  $\nu_2$ . Weitere Folgen in  $\nu_2$  beginnen bei der  $5_0^1$ -Bande mit  $b_2$ -Symmetrie, die zu einem Übergangsmoment in  $x$ -Richtung gehört und bei der  $4_0^2$ -Bande, die einem magnetischem Dipolübergang entstammt.

Bei einer Temperatur von 300 K sind die  $2^n 4_0^1$ -Banden mit  $n = 2, 3$  und 4 bei  $\lambda = 326$  nm, 314 nm und 303 nm die stärksten im Absorptionsspektrum.

### Störungen im Rotationsspektrum

Die beiden stärksten Banden des Absorptionsspektrums innerhalb des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wellenlängenbereichs zwischen 325 nm und 338 nm sind die  $2_0^1 4_0^1$ -Bande (Bandenursprung bei 339 nm) und  $2_0^2 4_0^1$ -Bande. Beide Schwingungsübergänge zeigen sowohl Coriolis- als auch Singulett-Triplett-Störungen [CR83].

Die  $2_0^1 4_0^1$ -Bande liegt oberhalb der  $3_0^1$ -Bande ( $a_1$ -Symmetrie). Die  $J_0$ -Niveaus der  $2_0^1 4_0^1$ -Bande kreuzen sich mit den  $J_1$   $o$ -Niveaus der  $3_0^1$ -Bande zwischen  $J = 7$  und  $J = 8$ . Es ergibt sich eine  $b$ -Typ Coriolis-Kopplung.

In der  $2_0^2 4_0^1$ -Bande findet man viele magnetisch empfindliche Linien [BS73], was ein Hinweis auf eine Singulett-Triplett-Störung ist. Aufgrund der Vielzahl solcher Linien müssen mehr als zwei Schwingungszustände des Triplett-Systems beteiligt sein, die noch nicht eindeutig identifiziert werden konnten [BRT78].

### Alternierende Intensitäten aufgrund der Kernspinstatistik

Beim Tausch der beiden Wasserstoffatome ( $C_2$ -Symmetrieoperation) mit Spin  $s = \frac{1}{2}$  muss die Gesamtwellenfunktion des Moleküls gemäß des Pauli-Prinzips antisymmetrisch sein [Kro75, S. 59]. Der elektronische Teil ist in beiden Zuständen symmetrisch. Der Schwingungsanteil im Grundzustand ist symmetrisch, im angeregten Zustand ist er antisymmetrisch. Der Rotationsanteil ist bei geradem  $K_{-1}$  symmetrisch, bei ungeradem antisymmetrisch. Für die Kombination der Kernspins ergeben sich drei symmetrische und eine antisymmetrische Wellenfunktion. Die Intensitätsverhältnisse variieren also im Verhältnis 3:1.

## 5.5. Druckverbreiterung und Druckverschiebung in Formaldehyd

Formaldehyd zeigt aufgrund seiner Molekülstruktur gegenüber Atomen und anderen Molekülen eine geringe Druckverbreiterung und sehr geringe Druckverschiebung.

### Linienverbreiterung

Die Linienverbreiterung durch ein homonukleares zweiatomiges Molekül wird durch die Wechselwirkung des molekularen Dipolmomentes des Formaldehydmoleküls mit den höheren Multipolmomenten des Stoßpartners dominiert. Dabei werden die Moleküle sich nicht sehr nahe kommen, die Auswahlregeln für schwache Stöße werden gelten. Für die hier betrachteten Typ-B Banden bedeutet dies neben  $\Delta J = 0, \pm 1$  auch  $\Delta K = \text{ungerade}$ . Die Auswahlregel bezüglich  $\Delta J$  gilt jedoch nicht strikt. So werden bei  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  Stößen im Mikrowellenbereich auch Übergänge mit  $\Delta J = 2$  beobachtet [Oka73].

Edelgase bewirken im Formaldehydgas eine Linienverbreiterung durch in ihnen induzierte Dipolmomente. Diese Wechselwirkung ist kurzreichweitig, der Stoß stark. Es gelten weder für  $J$  noch für  $K$  strikte Auswahlregeln [Oka73].

Den Hauptanteil der Linienverbreiterung von Formaldehyd durch ein Fremdgas macht die Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung aus, da das Molekül ein relativ großes Dipolmoment und einen relativ kleinen Quadrupoltensor hat [TY77].

Theoretische Untersuchungen der Druckverbreiterung des Formaldehyds auf Grundlage der von Anderson, Tsao und Curnutte erarbeiteten Theorie wurden von Teiwani und Yeung durchgeführt [TY77]. Sie geben intensitätsgewichtete mittlere Verbreiterungskoeffizienten für Stickstoff, Sauerstoff und Luft sowie die Selbstverbreiterung bei  $T = 300\text{ K}$ , die in Tabelle 5.5 wiedergegeben sind, an. Die Mittelung wird über jeweils 800 Übergänge in A- und C-Typ-Banden und 1300 Übergänge B-Typ-Banden

Tabelle 5.5.: Theoretische intensitätsgewichtete mittlere Linienverbreiterung (HWHM) von Formaldehyd bei  $T = 300$  K und  $T = 200$  K [TY77].

Stoßpartner	$\gamma_{300\text{ K}}$	$\gamma_{200\text{ K}}$
	$\left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$	
N <sub>2</sub>	0.1198	0.1633
O <sub>2</sub>	0.0617	0.0843
Luft	0.1074	0.1467
H <sub>2</sub> CO	0.8414	

im Bereich von  $0 \leq J \leq 30$  und  $0 \leq K_{-1} \leq 10$  durchgeführt. Für die Selbstverbreiterung von Mikrowellenübergängen finden sie eine starke Quantenzahlabhängigkeit.  $\gamma$  wächst mit  $J$  und sinkt bei steigendem  $K_{-1}$ .

Experimentell wurde die Linienverbreiterung von Rotationsschwingungsübergängen im Infraroten von Nadler *et al.* [NDR87] sowie Cline und Varghese [CV88] untersucht. Nadler *et al.* ermitteln ähnliche Verbreiterungen in verschiedenen Schwingungsbanden bei Verbreiterung mit H<sub>2</sub> und Luft. Cline und Varghese bestätigen die theoretischen Vorhersagen von Tejwani und Yeung für die Quantenzahlabhängigkeit der Verbreiterung in der  $\nu_5$ -Bande, ihre Werte liegen jedoch um 5% unter den berechneten.

Hindmarsh *et al.* ermittelten für zwei Linien in zwei verschiedenen Schwingungsbanden des  $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{A}^1A_2$ -Übergangs die Linienverbreiterung und -verschiebung bei Wechselwirkung mit Helium und Argon bei einer Temperatur von 480 K [HOL74]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7 angegeben. Die Abschätzung der Verbreiterungskoeffizienten für eine Temperatur von 300 K in der letzten Spalte der Tabelle 5.6 geschieht mit dem von Tejwani und Yeung [TY75] angegebenen Zusammenhang

$$\gamma(T) = \gamma_{300\text{ K}} \left( \frac{T}{300\text{ K}} \right)^{-\frac{\ln\left(\frac{\gamma_{200\text{ K}}}{\gamma_{300\text{ K}}}\right)}{\ln\left(\frac{3}{2}\right)}} \quad (5.1)$$

mit den aus Tabelle 5.5 gemittelten Werten für Stickstoff und Sauerstoff.

### Linienverschiebung

Eine qualitative Erklärung für die geringe Verschiebung im Formaldehyd findet man bei Hindmarsh *et al.* [HOL74]:

Die Stoßdauer zwischen Formaldehyd und Helium als Fremdgas beträgt etwa  $20 \cdot 10^{-14}$  s. Für Argon als Stoßpartner sind es etwa  $74 \cdot 10^{-14}$  s. Im Vergleich dazu ist die mittlere Schwingungsdauer bei jeweils einfach angeregter  $\nu_2$ - und  $\nu_4$ -Normalschwingung im angeregten Zustand mit  $3 \cdot 10^{-14}$  s deutlich geringer.

Tabelle 5.6.: Linienverbreiterungskoeffizienten zweier Linien des  $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{A}^1A_2$ -Übergangs bei  $T = 480$  K aus [HOL74] und abgeschätzt für  $T = 300$  K.

Bande	Linie	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tilde{\gamma}$ $\left(\frac{\text{cm}^{-1}}{10^{21}\text{cm}^{-3}}\right)$	$\gamma$ $\left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$	$\gamma_{300\text{K}}$ $\left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$
Helium					
$2^1_0 4^1_0$	$rR 11_7$	29 586.77	$7.70 \pm 0.16$	$0.118 \pm 0.003$	0.169
$4^3_0$	$pP 11_5$	29 008.99	$7.92 \pm 0.26$	$0.121 \pm 0.004$	0.197
Argon					
$2^1_0 4^1_0$	$rR 11_7$	29 586.77	$9.18 \pm 0.10$	$0.1404 \pm 0.0015$	0.201
$4^3_0$	$pP 11_5$	29 008.99	$9.20 \pm 0.15$	$0.141 \pm 0.002$	0.202

Tabelle 5.7.: Linienverschiebungskoeffizienten bei  $T = 480$  K aus [HOL74].

Bande	Linie	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tilde{\delta}$ $\left(\frac{\text{cm}^{-1}}{10^{21}\text{cm}^{-3}}\right)$	$\delta$ $\left(\frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$
Helium				
$2^1_0 4^1_0$	$rR 11_7$	29 586.77	$0.09 \pm 0.09$	$1.4 \pm 1.4$
$4^3_0$	$pP 11_5$	29 008.99	$0.28 \pm 0.08$	$4.3 \pm 1.2$
Argon				
$2^1_0 4^1_0$	$rR 11_7$	29 586.77	$-0.04 \pm 0.12$	$-0.6 \pm 1.8$
$4^3_0$	$pP 11_5$	29 586.77	$-0.12 \pm 0.06$	$-1.8 \pm 0.9$

Das geringe Trägheitsmoment bei Rotation um die C-O-Achse bewirkt eine Umdrehungsdauer von  $28 \cdot 10^{-14}$  s im Grundzustand. Die im angeregten Zustand unterscheidet sich davon nur geringfügig. Die Präzessionsdauer um den Gesamtdrehimpuls hingegen liegt bei  $130 \cdot 10^{-14}$  s. Daher kann näherungsweise angenommen werden, dass ein Stoß über die Schwingung und die Rotation um die C-O-Achse mittelt, während alle anderen Bewegungen des Moleküls vernachlässigbar langsam sind.

Eine Entwicklung des intermolekularen Potentials der sich nähernden Moleküle bis zur zweiten Ordnung ergibt:

$$V(R, i) = V_0^{(0)}(R, i) + V_0^{(1)}(R, i) \cos \theta + \frac{1}{2} V_0^{(2)}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad . \quad (5.2)$$

Unter der Annahme, dass bei Annäherung des stoßenden Moleküls aus Richtung der Wasserstoffatome und in der Molekülebene keine Unterschied zwischen Grund-



Tabelle 5.8.: Einengungskoeffizienten  $\eta$  für Formaldehyd bei  $T = 300$  K.

Störgas	$\eta$ $\frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}$
Helium	8.7
Neon	17.2
Argon	24.6
Krypton	29.5
Xenon	34.8
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	23.1
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	24.3
Luft	24.0

und angeregtem Zustand besteht, lässt sich zeigen, dass die Linienverschiebung, die nur von  $\Delta V_0^{(0)}$  abhängt, einen geringen Wert annimmt.

#### Abschätzung des Einengungskoeffizienten

Mit Gleichung (4.27) und den Werten aus [Val01, Tab. 2] ergeben sich mit dem optischen Diffusionsdurchmesser von Formaldehyd  $d_1 = 3.8 \text{ \AA}$  aus [TY77] die in Tabelle 5.8 aufgeführten Einengungskoeffizienten.

## 6. Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird der für die hochaufgelöste Spektroskopie von Formaldehyd verwendete experimentelle Aufbau vorgestellt. Das Laserlicht eines Farbstoffringlasers wird frequenzverdoppelt und in einer Herriott-Multireflexionszelle von gasförmigem Formaldehyd absorbiert. Der optische Versuchsaufbau ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

Das System zur Frequenzverdopplung erzeugt aus 300 mW Ausgangsleistung eines CR699-21 Farbstofflasers (Coherent), der mit DCM-Spezial als Farbstoff betrieben wird, typischerweise 10 mW der doppelten Frequenz. Die Verdopplung findet in einem externen Ringresonator mit einem **BBO**-Kristall statt.

### 6.1. Lasersystem

#### 6.1.1. Farbstofflaser

Der Coherent CR699-21 Farbstofflaser ist ein kontinuierlicher *single-mode*-Ringlaser mit einem breitbandigen elektronischen Regelsystem zur Stabilisierung der Laserintensität und -emissionsfrequenz. Der Farbstofflaser wird durch einen Innova 100 Argonionenlaser (Coherent) mit typischerweise 9 W Leistung bei einem Anodenstrom von 32 A gepumpt. Diese Leistung verteilt sich auf alle im sichtbaren Bereich möglichen Laserübergänge des Argonionenlasers (*all lines visible*). Der Farbstofflaser mit dem Farbstoff DCM Spezial ist im Wellenlängenbereich von 610 nm bis 695 nm kontinuierlich über  $1\text{ cm}^{-1}$  durchstimmbar.

Der CR699-21 Ringlaser ist mit einem RDC 1000 CW Pumpsystem (Radiant Dyes) für den Farbstoffkreislauf ausgerüstet. Obwohl das Pumpsystem für eine Hochdruckdüse des gleichen Herstellers ausgelegt ist, wird es mit der zum CR699-21 Laser gehörenden Farbstoffdüse von Coherent betrieben. Der maximale Farbstoffdruck sollte mit der verwendeten Farbstoffdüse 2.3 bar nicht überschreiten, da sonst Schwingungen der Düse den laminaren Farbstofffluß stören. Für eine hohe Ausgangsleistung sollte der Druck allerdings nahe an diesem Maximum liegen.

Der Farbstoff (DCM-Spezial) wird im geheizten Ultraschallbad bei 80° C in Benzylalkohol gelöst (1.5 g in 200 ml). Dieser *premix* wird im Farbstoffreservoir des Pumpsystems mit Ethylenglycol vermischt, bis die Absorption des Pumplasers im Farb-

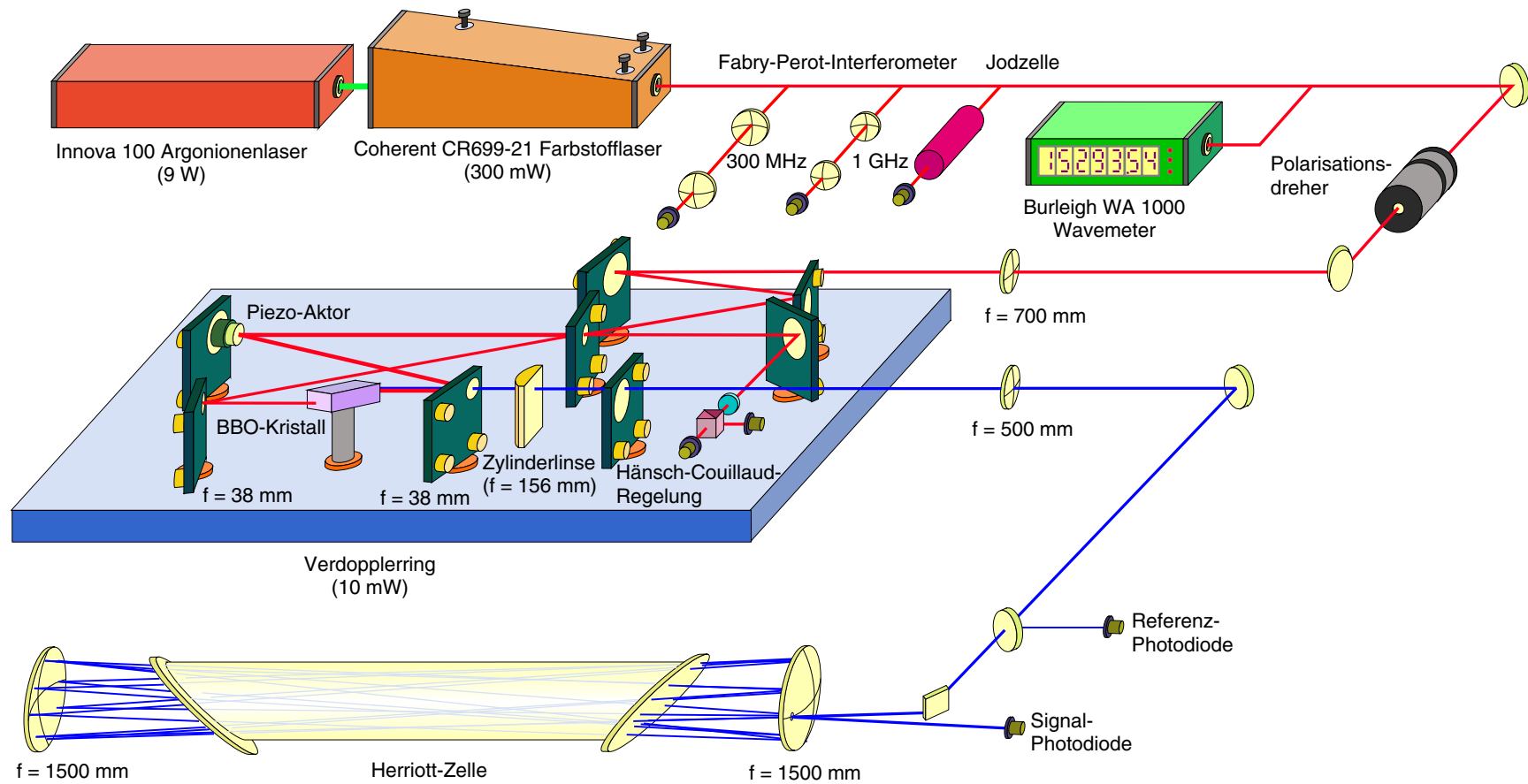


Abbildung 6.1.: Gesamtüberblick über das optische System mit dem Lasersystem zur Frequenzverdopplung und der Herriott-Absorptionszelle.

stoffstrahl bei 80% liegt. Dies wird typischerweise bei einer Mischung von 800 ml Ethylenglycol und 300 ml *premix* erreicht. Die Farbstoffkonzentration beträgt dann etwa 2 g/l. Die Stabilität des Lasers hängt entscheidend davon ab, dass der Farbstoff während des Laserbetriebs gekühlt wird. Geschieht dies nicht, so bilden sich Dampfblasen im Farbstoffstrahl, die die optische Weglänge im Ring verändern, was zu Frequenzschwankungen des Lasers führt. Jedoch soll die Kühlung nur bei tatsächlicher Erwärmung durch den Pumplaser erfolgen, da der Farbstoff bei zu geringer Temperatur aus der Lösung ausfällt, wodurch sich die Laserleistung stark reduziert. Zudem bilden die Ablagerungen Kondensationskeime für den Farbstoff, der sich noch in Lösung befindet, so dass dieser ebenfalls ausfällt. Die Haltbarkeit des Farbstoffgemischs wird vom Hersteller mit 800 h/W angegeben. Daher sollte bei einer Pumpleistung von 9 W eine Betriebsdauer von etwa 90 h möglich sein. Tatsächlich verringert sich die Ausgangsleistung des Lasers innerhalb von 10 Betriebsstunden um ein Viertel. Dies kann durch Nachfüllen von *premix* ausgeglichen werden.

Etwa 10% der Laserstrahlung werden zur Bestimmung der absoluten Laserfrequenz in einem Nachweissystem, bestehend aus einem Wavemeter WA 1000 (Burleigh), einer beheizten Jodzelle und zwei temperaturstabilisierten Fabry-Perot-Interferometern (FPI), verwendet. Das Wavemeter mit einer Genauigkeit von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  dient zur schnellen Wellenlängenbestimmung während der Messung und als Anhaltspunkt für die genaue Frequenzbestimmung anhand der Jodabsorptionslinien und der Transmissionsmaxima eines der Interferometer, des primären FPIs, dessen freier Spektralbereich sehr genau vermessen ist ( $\Delta\nu = 0.010024872(3) \text{ cm}^{-1}$  [Röp97]). Die Frequenzbestimmung wird im Abschnitt 8.1 auf Seite 90 beschrieben.

Die verbleibenden 90% der Laserstrahlung werden nach Anpassen der Polarisationsrichtung in den Frequenzverdopplungsring eingekoppelt. Dafür befindet sich ein Polarisationsdreher im Strahlengang, mit dem die Polarisationsrichtung des Farbstofflasers beliebig gedreht werden kann. Die Ebenen des Farbstofflaserrings und des Verdopplerrings stehen senkrecht zueinander. Da beide Ringe polarisationsselektive Elemente in Form von Brewster-Oberflächen enthalten, muss die Polarisationsebene um  $90^\circ$  (von vertikal zu horizontal) gedreht werden. Eine geringe, variierbare Abweichung davon ist zusätzlich nötig, damit das Regelsignal zur Stabilisierung des Ringes optimiert werden kann.

### 6.1.2. Frequenzverdopplungsring

#### Aufbau

Für den Bereich der stärksten Absorptionsbanden von Formaldehyd (vgl. Kapitel 5 auf Seite 47) im Bereich um 326 nm lässt sich schmalbandige, kontinuierlich durch-

stimmbare Laserstrahlung durch Frequenzverdopplung der Strahlung eines Farbstofflasers mit dem Farbstoff DCM-Spezial erzeugen. Die Frequenzverdopplung geschieht in einem Ringresonator mit  $\beta$ -Bariumborat ( $\beta$  –  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , **BBO**) als nichtlinearem Kristall, für den der Phasenanpassungswinkel bei 653 nm  $37.1^\circ$  beträgt. Der BBO-Kristall (Linus Photonics) ist 10 mm lang, die Apertur beträgt  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ , der Brechungswinkel in den Kristall ist  $28.0^\circ$ , der Brewsterwinkel beträgt  $59^\circ$ . Die sphärischen Spiegel des Verdopplerringes haben einen Radius von 75 mm. Der Reflexionswinkel ist  $12.5^\circ$ .

Für die Berechnung des Ringes wird der Brechungsindex bei der Grundwellenlänge mit der Näherungsformel [EKS00]

$$n_o = \sqrt{2.7405 + \frac{0.0184}{\lambda^2 - 0.0179} - 0.0155\lambda^2} \quad (6.1)$$

berechnet. Der Brechungsindex für den außerordentlichen Strahl ergibt sich mit [EKS00]

$$n_e = \sqrt{2.3730 + \frac{0.0128}{\lambda^2 - 0.0156} - 0.0044\lambda^2} \quad (6.2)$$

und dem Phasenanpassungswinkel nach Gleichung (2.1).

Die starken akustischen Störungen im Labor erzwingen einen möglichst kompakten Ring. Bei einem Abstand von 4.2 cm zwischen den fokussierenden Spiegeln und der Strahltaile im Kristall ergibt sich eine Ringgesamtlänge von 57.6 cm. Diese Ringlänge ist die geringste mit den zur Verfügung stehenden Spiegelhaltern realisierbare. Die Stabilität, ausgedrückt als das Betragsquadrat der optischen Abbildungsmatrizen, ist meridional 1.94, sagittal 1.61 und damit in beiden Richtungen deutlich kleiner als das Stabilitätslimit von 2. Die Ringgeometrie ist somit auch optisch stabil. Eine maßstäbliche Abbildung des optischen Aufbaus des Ringes aus vier Spiegeln mit zwei Spiegeln zum Einkoppeln des Laserstrahles und der optischen Detektionseinheit für die elektronische Längenstabilisierung ist im Anhang auf Seite 126 abgebildet.

Der einzukoppelnde Laserstrahl muss in einem Abstand von 25.1 cm vom ersten fokussierenden Spiegel des Rings eine Strahltaile haben. Dort sollte der meridionale Durchmesser  $71 \mu\text{m}$  und der sagittale  $158 \mu\text{m}$  betragen. Der Strahl des Farbstofflasers hat jedoch einen kreisförmigen Querschnitt. Da eine von der optimalen nur geringfügig abweichende Fokusgrösse nach Abschnitt 2.2 auf Seite 14 die Konversionseffizienz nicht deutlich reduziert, wird auf eine Strahlanpassung verzichtet; die Einkopplung in den Ring erfolgt mit einer sphärischen Linse ( $f = 70 \text{ cm}$ , Melles Griot). Diese bildet die Auskoppel-Strahltaile des Farbstofflasers, die einen Durchmesser von etwa  $300 \mu\text{m}$  [JBP82] hat, mit der nötigen Verkleinerung kurz vor den

Einkoppelspiegel des Rings ab. Die genaue Position ist leicht durch Verschieben der Linse einstellbar und eine wichtige Möglichkeit zur Optimierung der erzeugten UV-Leistung.

Um die im Verdopplerring umlaufende Leistung zu maximieren, muss dessen Länge sehr genau auf ein Vielfaches der Laserwellenlänge stabilisiert werden. Bei einer Reflektivität des Einkoppelspiegels von  $r_e = 99\%$  und  $0.2\%$  Verlust je Spiegel und im Kristall, einem Reflectance-Parameter von  $r_m = 0.998^5 \approx 0.99$ , hat der Resonator eine Finesse  $F$

$$F = \frac{\pi\sqrt{r_e r_m}}{1 - r_e r_m} = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu} \quad , \quad (6.3)$$

von etwa 150, d.h. die Halbwertsbreite der Resonatormoden  $\delta\nu$  ist hundertfünfzigfach kleiner als der freie Spektralbereich  $\Delta\nu$ . Die Ringlänge muss also genauer als  $\lambda/150$  eingestellt werden können.

### Längenstabilisierung

Dies wird durch eine aktive Stabilisierung nach Hänsch und Couillaud [HC80] ermöglicht. Die im Brewsterwinkel geschnittenen Flächen des Kristalls stellen ein polarisationsselektives Element im Ring dar. Senkrecht zur Ringebene polarisiertes Licht hat größere Reflexionsverluste an der Oberfläche als in der Ringebene polarisiertes. Aufgrund der großen Zahl von Umläufen des Lichts im Ring ist es dadurch linear in der Ringebene polarisiert. Wird die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes leicht dagegen verkippt, so unterscheiden sich die Polarisierungen des am Einkoppelspiegel reflektierten und des aus dem Resonator transmittierten Lichtes. Die Überlagerung der beiden liefert allgemein elliptisch polarisiertes Licht. Die Richtung hängt dabei vom Phasenunterschied ab. Ist der Ringresonator resonant für das einfallende Licht, so wird das einfallende Licht vollständig in den Resonator eingekoppelt. In diesem Sonderfall ist das austretende Licht linear in der Ringebene polarisiert.

Das Licht hinter dem Resonator enthält die für die aktive Längenstabilisierung nötige Information. Im Resonanzfall ist es linear polarisiert, für zu große Ringlänge ist der Drehsinn des elliptisch polarisierten Lichtes dem für zu kleine Länge entgegengesetzt. Zur Umwandlung dieser Informationen in ein elektronisches Regelsignal wird das Licht nach Passieren eines Viertelwellenplättchens mit einem Polarisationssteiler in zwei senkrecht zueinander polarisierte Anteile aufgeteilt. Die Intensität beider Teilstrahlen wird, nach einer einstellbaren Abschwächung mittels Polarisationsfiltern, von Photodioden detektiert.

Die Differenz beider Intensitäten ergibt ein für die elektronische Regelung geeignetes Fehlersignal wie in Abbildung 6.2 dargestellt. Für die Darstellung wird die Ringlänge bei fester Laserfrequenz kontinuierlich verändert. Zur Längenregelung ist einer der Resonatorspiegel auf einer piezoelektrischen Keramik angebracht. In-

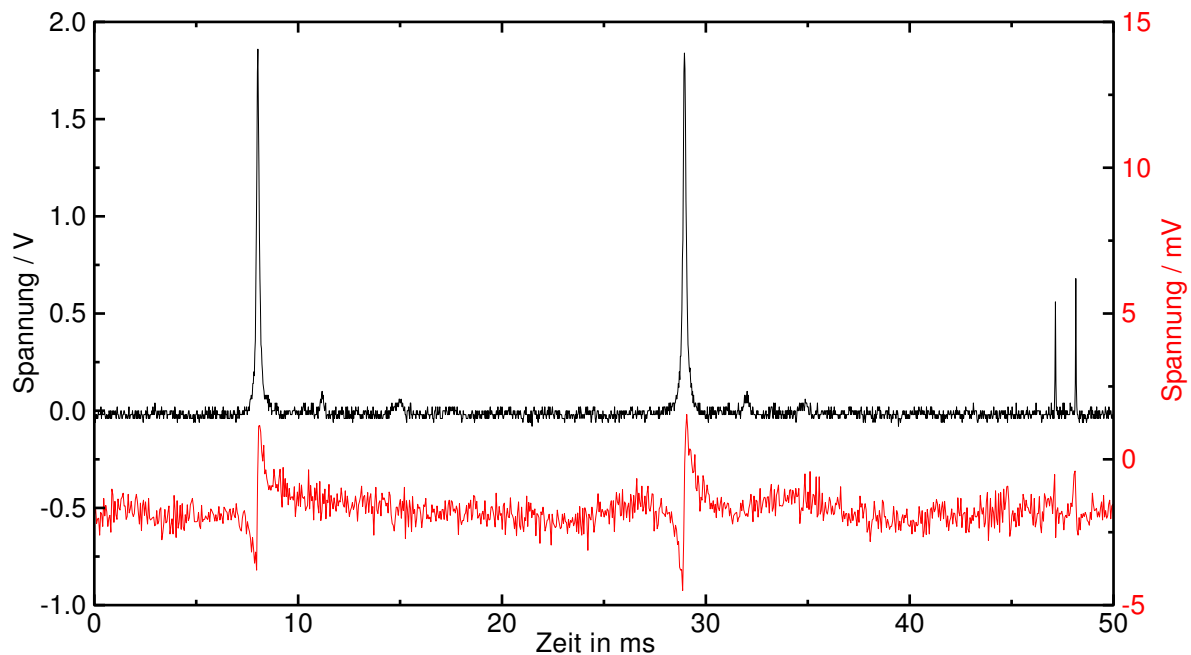


Abbildung 6.2.: Photodiodensignal der im Ringresonator umlaufenden optischen Intensität bei Veränderung der Ringlänge (ca. 30 nm/ms) durch eine Spannungsrampe am Piezoaktor bei fester Laserwellenlänge (obere Kurve, linke Achse), sowie das zugehörige Regelsignal der Hänsch-Couillaud-Regelung (untere Kurve, rechte Achse).

dem eine Spannung am Kristall angelegt wird, ändert sich seine Länge. Dadurch verschiebt sich die Position des Spiegels senkrecht zu seiner Oberfläche; die Ringlänge kann durch die Spannung verändert werden. Mit einer Spannungsrampe mit einer Steigung von etwa 1 V/ms wird die Ringlänge innerhalb von 45 ms um  $1.4 \mu\text{m}$  vergrößert. Der Rücklauf zur Ausgangsposition dauert weitere 5 ms. Die im Ring umlaufende Lichtintensität wird von einer hinter dem in den Kristall fokussierenden Spiegel liegenden Photodiode gemessen. Sie detektiert die Resttransmission des hochreflektierenden Spiegels, die der Intensität proportional ist.

Ist die Ringlänge ein Vielfaches der Wellenlänge, so ist der Ring resonant. Die umlaufende Leistung erreicht ein Maximum. Bei geeigneter Justierung ergibt sich ein Nulldurchgang des Fehlersignals mit großer Steigung. Für eine große Abweichung vom Resonanzfall ist die Steigung des Fehlersignals der des Resonanzfalls entgegengesetzt. Die Regelung erreicht durch geeignete Reaktion auf die Polarität des Fehlersignals, indem die Spannung am Piezoaktor korrigiert wird, stets eine Stabilisierung auf die Ringresonanz.

Die verwendete piezoelektrische Keramik (HPSt 500/10-5/5), ein Ringpiezoaktor (Piezomechanik Dr. Lutz Pickelmann) mit HA8x05 Aktorbasis, wird mit einer

maximalen Spannung von 500 V betrieben und erreicht einen maximalen Hub von  $8\text{ }\mu\text{m}$ . Dies bewirkt bei einem Reflexionswinkel auf den Ringspiegeln von  $12.5^\circ$  eine maximale relative Längenänderung von  $2.7 \cdot 10^{-5}$  bei einer Ringlänge von 57.6 cm. Der kontinuierliche Durchstimmbereich bei  $15\,340\text{ cm}^{-1}$  (652 nm) beträgt demnach im Idealfall maximal  $0.42\text{ cm}^{-1}$ . Damit der gesamte Durchstimmbereich des Farbstofflasers genutzt werden kann, ist die elektronische Regelung so konzipiert, dass bei Unter- und Überschreiten eines einstellbaren Intervalls für die Spannung am Piezoaktor ein Rücksprung auf einen ebenfalls einstellbaren Startwert erfolgt. Diese Werte sollten so eingestellt werden, dass die Spannung stets größer als 125 V und kleiner als 375 V ist, damit genug Spannungsreserve für die Regelung zum Ausgleich von Störungen verbleibt. Der Rücksprung erfolgt im Idealfall innerhalb einer Millisekunde, wodurch ein quasi kontinuierliches Durchstimmen des Verdopplerrings über den gesamten kontinuierlichen Verstimmbereich des verwendeten Farbstofflasers von  $1.0\text{ cm}^{-1}$  (dies entspricht  $2.0\text{ cm}^{-1}$  der frequenzverdoppelten Strahlung) möglich ist. Während des Rücklaufs bricht die UV-Leistung allerdings kurzzeitig ein, da der Ring nicht mehr resonant ist. Je kürzer der Rücklaufweg ist, umso kürzer ist auch der Leistungseinbruch. Daher wird das Spannungsintervall für maximale Stabilität auf etwa 50 V eingeschränkt, wodurch sich der kontinuierliche Durchstimmbereich auf  $0.04\text{ cm}^{-1}$  verringert, das UV-Signal aber wesentlich stabiler wird. Zusätzlich wird das Signal der Photodioden, die das UV-Licht detektieren, durch einen Tiefpassfilter geglättet.

### Einfluss des Tiefpassfilters auf die Signalform

Da die Grenzfrequenz des Tiefpassfilters in der Größenordnung der Abtastfrequenz bei der Messung liegt, ist dessen Einfluss auf die Linienform zu untersuchen.

Hierzu wird das Absorptionsspektrum in der Umgebung der  $^pP\,15_1$ -Linie der  $2^1_0\,4^1_0$ -Bande mit verschiedener Messzeit je Messpunkt aufgezeichnet (Abbildung 6.3). Für schnelle Messungen sind deutlich eine Verschiebung und Asymmetrie der Linien zu erkennen. Ab einer Messzeit von 35 ms je Punkt ist nahezu kein Unterschied mehr in der Linienform zu bemerken.

Ein direkter Vergleich zweier mit 40 ms und 100 ms je Messpunkt aufgenommener Druckmessreihen in Abbildung 6.4 zeigt bei Anpassung mit einem Rautian-Profil im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Unterschied der Linienparameter. Für die systematischen Untersuchungen wird dennoch eine Messzeit von 100 ms je Datenpunkt gewählt, um systematische Fehler auszuschließen.

### Charakterisierung des Frequenzverdopplungsringes

Für den praktischen Einsatz der frequenzverdoppelten Strahlung in der Absorptionsspektroskopie ergeben sich einige spezielle Forderungen an ihre Intensität.



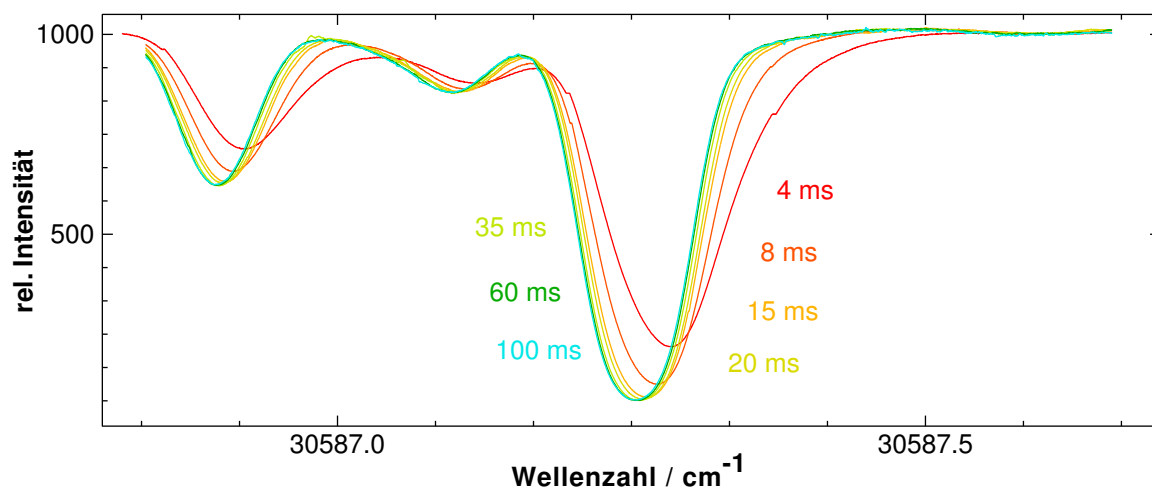


Abbildung 6.3.: Absorptionsspektrum von Formaldehyd in der Umgebung der  $^P P 15_1$ -Linie der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande mit verschiedenen Messzeiten je Messpunkt aufgenommen.

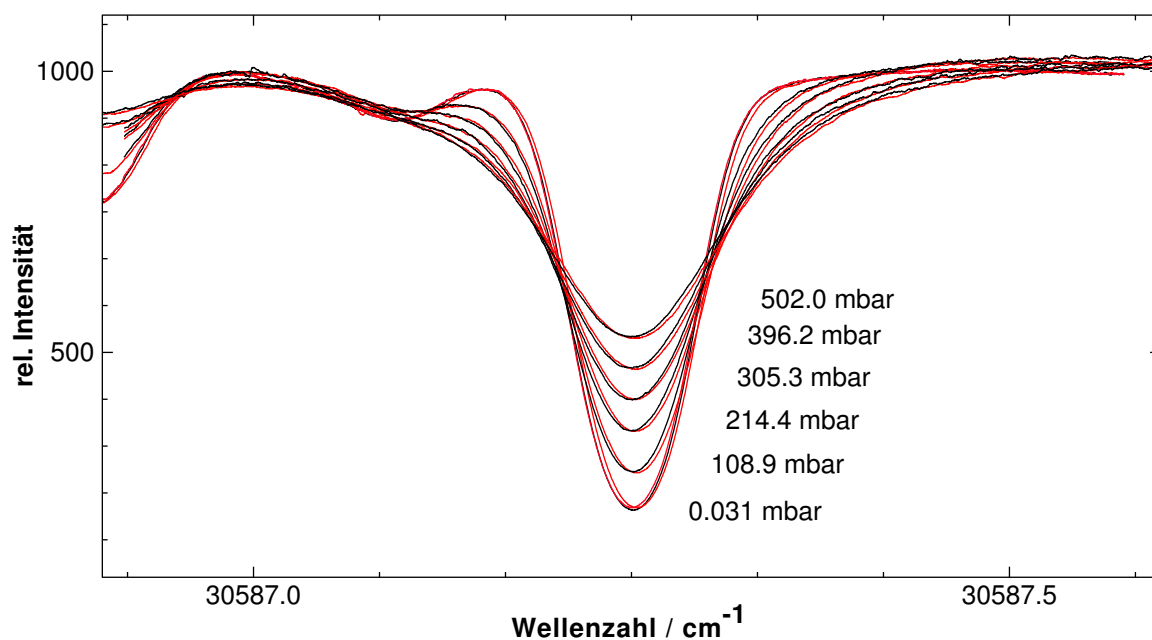


Abbildung 6.4.: Druckverbreiterung der  $^P P 15_1$ -Linie der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande bei einer Messzeit von 40 ms (blau) und 100 ms (rot) je Messpunkt.

1. Sie muss so groß sein, dass sie auch nach Verlusten durch mehrfache Reflexionen in einer Photodiode mit gewöhnlicher Verstärkungselektronik noch Signale weit oberhalb des Eigenrauschens erzeugt.
2. Bei kleinen Änderungen der Wellenlänge soll sie ohne die Notwendigkeit häufigen Nachjustierens stabil bleiben.
3. Die zeitlichen Schwankungen sollen derart sein, dass durch Normierung des Absorptionssignals ohne Absorber auf ein Referenzsignal ein konstanter Verlauf entsteht.

Mit den Hamamatsu S1336-8BQ Photodioden und der verwendeten Verstärkungsschaltung liegt das elektronische Rauschen bei einer typischen Verstärkung von 200 bei 5 mV. Das Signal von 20  $\mu$ W des UV-Lasers liegt bei 5 V, so dass bei einer solchen Leistung das Rauschen der Verstärkungselektronik gegenüber den sonstigen Störungen vernachlässigbar ist. Das Rauschen ist auch so hochfrequent, dass es leicht durch den Tiefpassfilter eliminiert werden kann.

### Wellenlängenabhängigkeit der Verdopplung

Zur Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der erzeugten UV-Leistung wird der Ring bei 652 nm (der Wellenlänge, für die er konzipiert ist) optimal justiert. Nach Veränderung der Wellenlänge wird die Lage des einzukoppelnden Strahles derart optimiert, dass die erzeugte UV-Leistung maximiert wird. Der Phasenanpassungswinkel wird *nicht* verändert.

Die als Funktion der Wellenlänge gemessene Leistung der UV-Strahlung in Abbildung 6.5 lässt sich durch eine Gaußkurve mit einer Maximalleistung von  $P_{max} = 12.7(2)$  mW bei der Wellenlänge  $\lambda_{max} = 651.835(15)$  nm bei einer Halbwertsbreite (FWHM) von  $\Delta\lambda = 3.05(4)$  nm anpassen.

Für die Zentralwellenlänge ist die Phasenanpassung optimal. Mit größer werdender Abweichung wächst die Phasendifferenz zwischen Grund- und Oberwelle. Bei einer Abweichung von 1.53 nm, der halben Halbwertsbreite der angepassten Funktion, unterscheiden sich die Brechungsindizes um  $2.3 \cdot 10^{-4}$ . Dies führt bei der Kristalllänge von 10 mm innerhalb des Kristalls zu einer Verschiebung um etwa 7 Wellenlängen der UV-Strahlung. Die tatsächliche Distanz, in der die erzeugten Teilwellen interferieren, liegt somit als Folge der Doppelbrechung des Kristalls nur bei 1.4 mm. Diese Länge lässt sich unabhängig von dieser Messung durch das Verhältnis des horizontalen, der durch den *walk-off* verbreitert ist, zum vertikalen horizontalen Strahldurchmesser des UV-Laserstrahls bestimmen, das etwa 10 mm : 2 mm ist und obiges Ergebnis also plausibel erscheinen lässt.

Wird der Phasenanpassungswinkel bei Änderung der Wellenlänge angepasst, so lässt sich über einen Bereich von 20 nm eine UV-Leistung oberhalb von 60% des

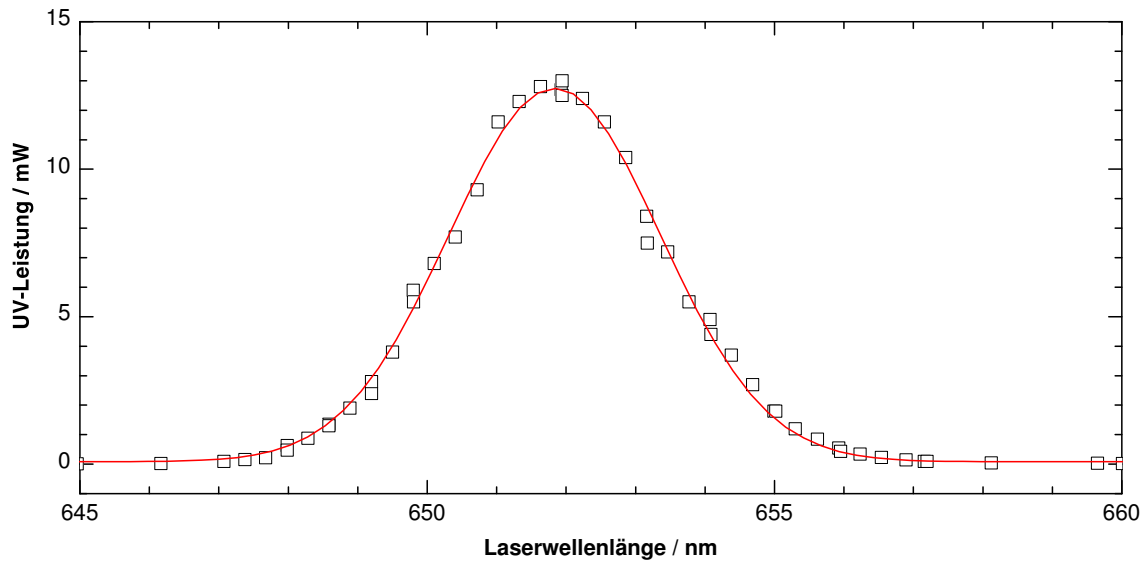


Abbildung 6.5.: Änderung der im Ring erzeugten UV-Leistung bei Änderung der Grundwellenlänge ohne Anpassung des Phasenanpassungswinkels.

Maximalwertes bei 652 nm erreichen.

### Verdopplungseffizienz

Die erzeugte UV-Leistung steigt nach Gleichung (2.8) quadratisch mit der Grundwellenleistung. Um dies experimentell zu überprüfen, wird der Ring bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 652 \text{ nm}$  optimiert. Die in den Ring eingekoppelte Leistung wird mittels eines Polarisationsstrahlteilers zwischen Farbstofflaser und Polarisationsdrehher variiert. Je nach dessen Orientierung wird das Laserlicht mehr oder weniger stark aus dem Strahlengang herausreflektiert.

Die Abhängigkeit der UV-Leistung von der eingekoppelten Leistung in Abbildung 6.6 zeigt die erwartete quadratische Abhängigkeit. Eine an die Messdaten angepasste Parabel ergibt eine Effizienz von  $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-1} \text{ W}^{-1}$ .

Zum Vergleich mit der theoretisch erreichbaren Effizienz von  $\gamma_0 = 8.4 \cdot 10^{-5} \text{ W}^{-1}$  muss die Leistungsüberhöhung im Ring berücksichtigt werden (Gleichung (2.10)). Diese kann abgeschätzt werden, indem das Signal an der hinter einem der fokussierenden Spiegel des Ringes liegenden Photodiode gemessen wird. Ein Mal geschieht dies mit aus dem Strahlengang entfernten Einkoppelspiegel, womit das Signal die Ausgangsleistung des Lasers misst (*single pass*). Ein zweites Mal wird bei stabilisiertem Ring gemessen. Das Maximum des verstärkten Photodiodensignals im Steuergerät kann 10 V nicht überschreiten. Dadurch ist die Messung der *single-pass*-Leistung nur ungenau möglich. Bei einer Laserleistung von  $(300 \pm 10) \text{ mW}$  werden  $(25 \pm 2) \text{ mV}$  gemessen. Bei stabilisiertem Ring ergeben sich  $(1.80 \pm 0.05) \text{ V}$ , also eine

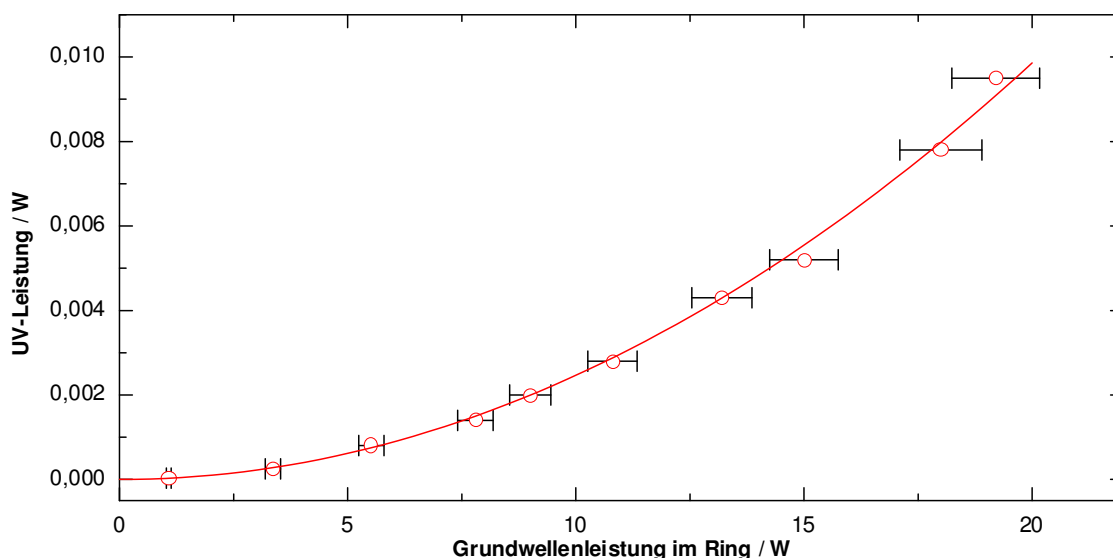


Abbildung 6.6.: Änderung der im Ring erzeugten UV-Leistung bei Änderung der Grundwellenlängenleistung bei der Zentralwellenlänge des Kristalls.

Überhöhung von  $72 \pm 8$ . Die im Ring umlaufende Leistung beträgt daher  $(22 \pm 2)$  W.

Eine Anpassung mit der aus der jeweiligen Überhöhung berechneten im Ring umlaufenden Leistung ergibt eine Effizienz von  $(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ W}^{-1}$ . Zum Vergleich mit dem theoretisch erreichbaren Wert müssen die UV-Verluste durch Reflexion beachtet werden. Aufgrund der ungünstigen vertikalen Polarisation der UV-Strahlung tritt nur ein Teil aus dem Kristall. Für den berechneten Brechungsindex des Kristalls beträgt die Transmission ca. 78%. Zusätzliche Verluste von ca. 14% treten am hochreflektierenden Spiegel des Ringes und dem harmonischen Strahlteiler zur Trennung der durch den Ringspiegel transmittierten Grundwelle vom UV-Anteil auf. Der Reflexionsverlust an der vergüteten Zylinderlinse zur Astigmatismuskompensation liegt bei etwa 4%. Die Gesamttransmission der UV-Strahlung ist damit etwa 64%. Die tatsächliche Effizienz beträgt daher  $(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ W}^{-1}$ .

Dies sind nur 45% des theoretisch vorhergesagten Werts. Einerseits ist dies dadurch bedingt, dass der Ringresonator nicht ständig im Maximum der Resonanz ist. Vielmehr wird die mittlere Leistung durch Störungen vermutlich nur ca. 80% der maximalen Leistung betragen. Andererseits ist die Modenanpassung des Lasers an den Resonator nicht perfekt. Die idealen Strahldurchmesser in meridionaler und sagittaler Richtung werden nicht erreicht. Dadurch wird nicht die vollständige Grundwellenleistung in den Resonator eingekoppelt.

Zudem ist die Identität der Strahlparameter nach einem Umlauf des Strahls im

Resonator experimentell schwer zu realisieren. Es ist nur möglich, die Reflexe der aufeinander folgenden Umläufe auf den Resonatorspiegeln durch Verkippen eines Spiegels nebeneinander sichtbar zu machen und nach Augenmaß zu beurteilen, ob sie gleich groß sind. Daher ist davon auszugehen, dass auch hier nicht das Optimum erreicht werden kann.

## 6.2. Absorptionszelle

### 6.2.1. Optischer Aufbau

Das im Ring erzeugte ultraviolette Licht wird mit einem harmonischen Strahlteiler von Resten der durch die Ringspiegel transmittierten Grundwelle befreit und durch eine Zylinderlinse horizontal fokussiert, wodurch der starke Astigmatismus aufgrund des *walk-offs* kompensiert wird. Mit einer antireflexbeschichteten Linse wird es über einen Kantenspiegel in eine 1.5 m lange Herriott-Zelle eingekoppelt und dort mehrfach reflektiert. Dadurch wird der Absorptionsweg in der 1.2 m langen Gaszelle mit dem zu untersuchenden Gasgemisch vergrößert.

Die Extinktion eines Gases wächst gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz linear mit der Absorptionsweglänge. Die üblichen Absorptionswege von 1 m bis 2 m in einer Absorptionszelle lassen sich durch die Nutzung einer Multireflexionszelle vervielfachen, wodurch die Extinktion und damit auch die Empfindlichkeit der Messung erhöht wird. Übliche Geometrien von Multireflexionszellen sind die White- [Whi42] und die Herriott-Zelle [HS65].

Für die White-Zelle (Abbildung 6.7) werden drei konkave Spiegel gleicher Brennweite eingesetzt. Dem großen Feldspiegel gegenüber sind zwei kleinere Objektivspiegel angeordnet. Die Krümmungsmittelpunkte liegen jeweils auf den Radien der gegenüberliegenden Spiegelflächen, der des Feldspiegels außerdem mittig zwischen den Objektivspiegeln. Die geometrische Anordnung führt dazu, dass jeder vom Mittelpunkt eines Objektivspiegels auf den Feldspiegel treffende Strahl auf den Mittelpunkt des anderen Objektivspiegels trifft.

Der Lichtstrahl wird über einen Objektivspiegel in das System eingekoppelt. Dabei wird er auf einen Punkt des Feldspiegels abgebildet, der in der Einfallsebene liegt und die gleiche Entfernung zum Krümmungsmittelpunkt des Objektivspiegels hat, wie der einfallende Strahl. Dieser Auftreffpunkt wird vom zweiten Objektivspiegel in gleicher Weise auf die andere Seite seines Krümmungsmittelpunktes abgebildet.

Die White-Zelle eignet sich für Licht mit großer Apertur. Das gesamte Licht, das den ersten Objektivspiegel trifft, wird auch wieder aus der Zelle ausgekoppelt, sofern es nicht absorbiert oder an den Spiegelflächen gestreut wird. Durch den ebenen

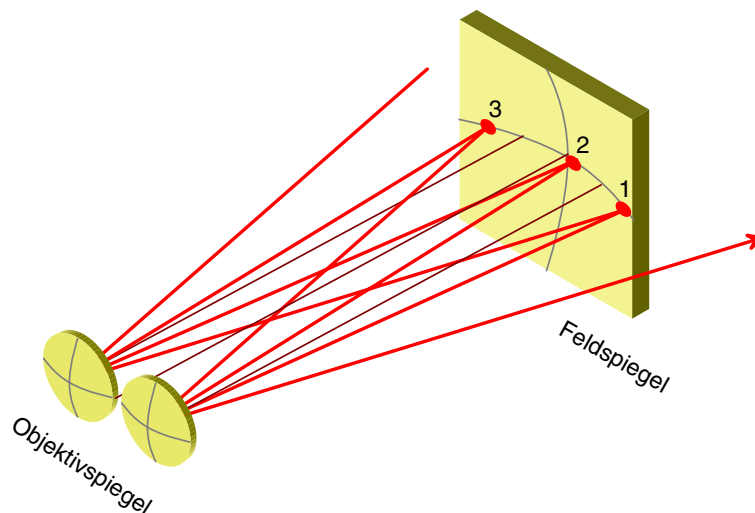


Abbildung 6.7.: Strahlverlauf in einer Multireflexionszelle des White-Typs für einen in der Symmetrieebene einfallenden Strahl.

Aufbau ergibt sich allerdings ein großes Zellvolumen. Zudem ist der Feldspiegel sehr groß.

Die Herriott-Zelle besteht aus zwei konkaven Spiegeln. Das Ein- und Auskoppeln des Lichtes geschieht durch ein Loch im äußeren Bereich eines der Spiegel. Wird das Licht auf die Ebene des Einkoppelspiegels fokussiert, so entsteht in konfokaler Anordnung eine stabile Resonatorgeometrie, wenn der Auftreffpunkt auf dem zweiten Spiegel um  $90^\circ$  gegen das Loch verschoben ist. Nach vier Umläufen wird das Licht dann wieder ausgekoppelt und verlässt die Zelle in einer anderen Richtung als der eingekoppelte Strahl einfällt (Abbildung 6.8 links).

Wird der Spiegelabstand geringfügig (um 5 bis 10 Prozent) verändert, so bleibt der Resonator stabil, die Strahlparameter divergieren auch bei vielen Umläufen nicht. Wie rechts in Abbildung 6.8 dargestellt, ist der Winkel zwischen den Auftreffpunkten aufgrund der Längenänderung dann von  $90^\circ$  verschieden. Somit tritt der Strahl nicht nach vier Umläufen aus. Er trifft etwas gegen das Einkoppelloch verschoben auf. Nach jeweils vier Reflexionen trifft der Strahl um den gleichen Winkel verschoben auf dem Einkoppelspiegel auf. Sobald ein Auftreffpunkt im Einkoppelloch liegt, wird das Licht ausgekoppelt.

Während ein Gaußstrahl beim Ein- und Auskoppeln maximal fokussiert ist, hat er auf dem zweiten Spiegel entsprechend seiner Divergenz einen Strahldurchmesser, der nicht vernachlässigbar gegenüber den Spiegeldimensionen ist. Damit die Interferenz zwischen nebeneinander liegenden Reflexen keinen merklichen Einfluss auf die Intensität des ausgekoppelten Lichtes hat, muss deren Überlapp vermieden werden. Dadurch ergibt sich ein minimaler Winkel zwischen den Reflexen und eine maximale Anzahl realisierbarer Umläufe. Durch die Notwendigkeit des Einkoppelns des

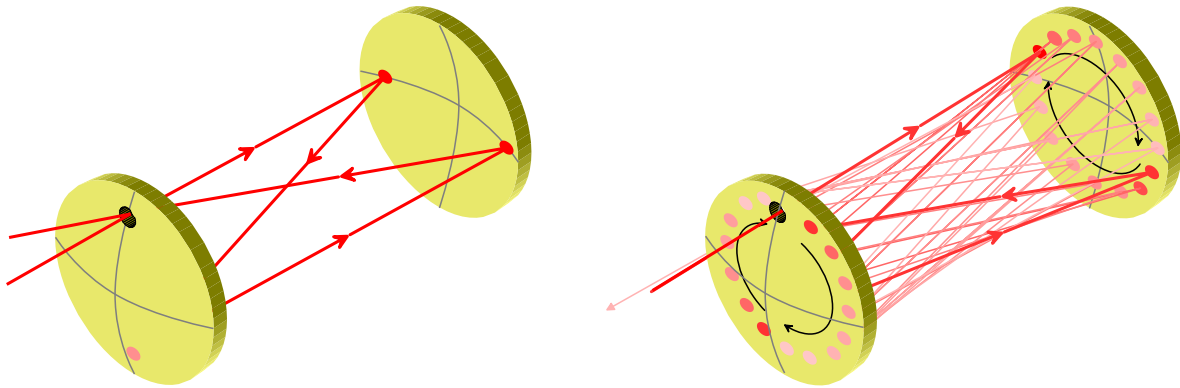


Abbildung 6.8.: Strahlverlauf in einer Multireflexionszelle des Herriott-Typs in konfokaler Anordnung (links) und gegenüber der konfokalen Anordnung verringertem Spiegelabstand (rechts). Die Reflexe wandern im Uhrzeigersinn über die Spiegel.

Lichtes durch das Einkoppelloch ist die Apertur des Lichtes bei der Herriott-Zelle begrenzter als bei der White-Zelle. Andererseits sind die Spiegel und das Zellvolumen aufgrund des radialsymmetrischen Strahlverlaufs kleiner.

Da eine Zelle des Herriott-Typs weniger konstruktiven Aufwand erfordert, beide Zelltypen jedoch bei der Strahlgüte des frequenzverdoppelten Laserlichtes keinen qualitativen Unterschied in der erreichbaren Weglänge erwarten lassen, wird eine Zelle des Herriott-Typs zur Erhöhung der Absorptionsweglänge gebaut.

### Realisierung der Herriott-Zelle

Für die Untersuchung aggressiver Stoffe wie Formaldehyd ist eine mögliche Verschmutzung oder schlimmstenfalls eine Schädigung der Spiegeloberflächen zu berücksichtigen. Insbesondere das durch Absorption elektronisch angeregte Formaldehyd ist äußerst reaktiv, da es zwei freie Valenzen besitzt [RD58].

Unter Berücksichtigung der geringen Strahlqualität des UV-Laserlichtes und der dadurch begrenzten Anzahl von Reflexionen eröffnet sich die Möglichkeit, innerhalb der Multireflexionszelle eine Gaszelle, wie in Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite dargestellt, einzusetzen. Stehen die Zellfenster im Brewsterwinkel zur Symmetrieachse der Zelle, so reduzieren sich die Reflexionsverluste an diesen soweit, dass die ausgekoppelte Intensität auch nach der maximal möglichen Anzahl von Reflexionen groß genug ist, um das Rauschen der Verstärker im Detektorsystem gering gegen andere Störeinflüsse bleiben zu lassen.

Die Spiegel HR 308 sm2-1.50UV (Laser Components) haben einen Krümmungsradius von 1500 mm und einen Durchmesser von 50 mm. Die dielektrische Verspiegelung ist für eine Wellenlänge von 308 nm optimiert, die Reflektivität bei ca. 326 nm

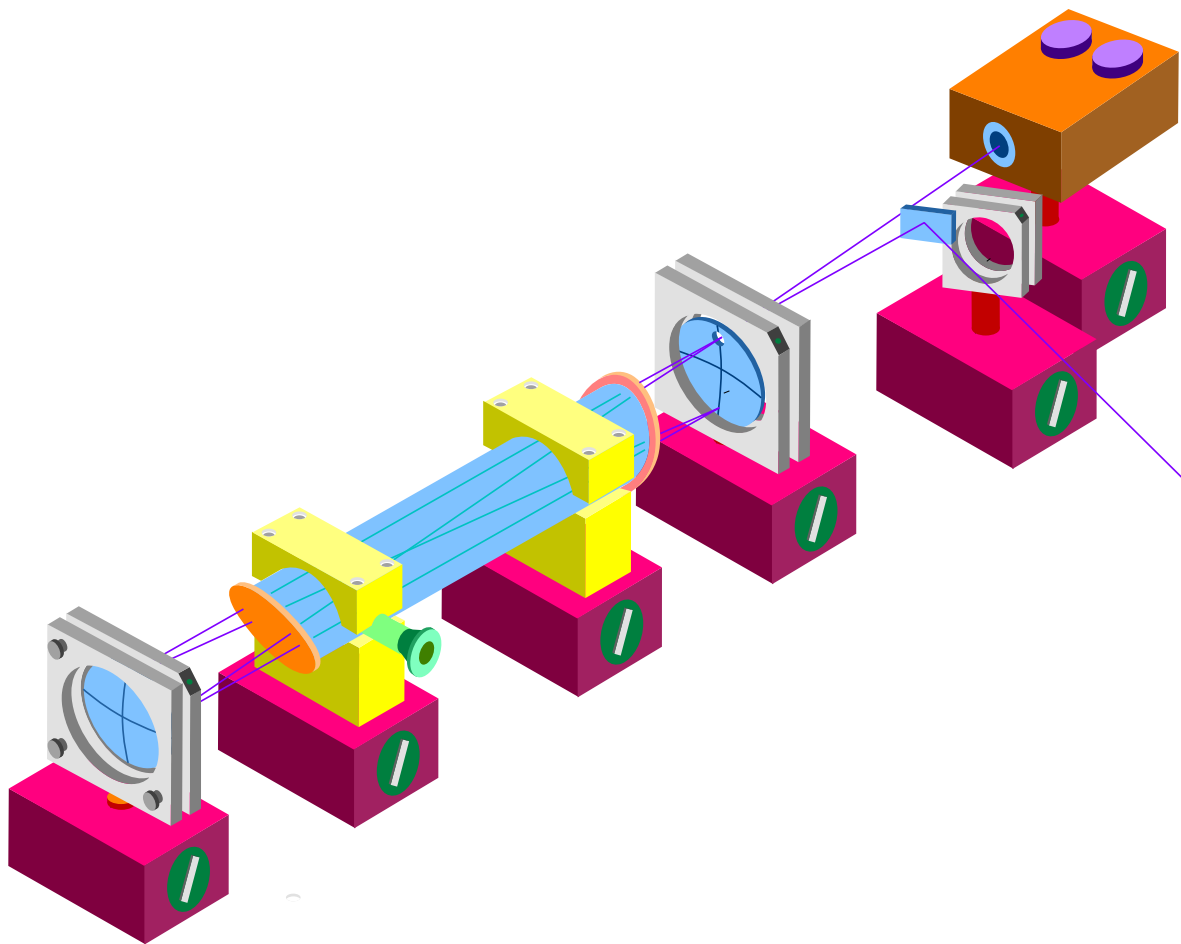


Abbildung 6.9.: Aufbau der 1.2 m langen Absorptionszelle in einer Multireflexionszelle des Herriott-Typs (Spiegelabstand 1.5 m); Strahlverlauf des UV-Lasers für konfokale Anordnung.

übersteigt jedoch 99%. Die Zentralwellenlänge der Spiegelbeschichtung entspricht der Emissionswellenlänge des Xenon-Chlorid-Excimer-Lasers. Daher besteht für solche Beschichtungen eine größere Nachfrage als für Spezialanwendungen; der Preis der Spiegel reduziert sich dadurch erheblich. Das Einkoppelloch in einem Spiegel hat einen Durchmesser von 6 mm und befindet sich 20 mm von der Spiegelmitte.

Die Gaszelle besteht aus einem in der Mittelachse 120 cm langen Glasrohr von 40 mm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke. Die Enden des Rohres sind mit 3 mm starken Quarzglasfenstern (Suprasil 1, Aachener Quarz-Glas Technologie Heinrich), die im Brewsterwinkel von  $56^\circ$  angebracht sind, verschlossen. Zum Anschluss des Gassystems befindet sich im Abstand von 37.5 cm von einem Ende der Zelle seitlich ein Anschlussrohr mit DN10Kf-Anschluss.

Die Absorptionsweglänge in der Herriott-Zelle ergibt sich aus der Anzahl der



Durchläufe durch die Zelle, der Zelllänge und dem Abstand des Strahles von der Zellmitte an den Zellfenstern. Da die Zahl der Zelldurchgänge oberhalb und unterhalb der Mittelebene der Zelle gleich ist, kann die Länge der Zelle für jeden Durchlauf durch die mittlere Zelllänge von  $\bar{l} = 120$  cm ersetzt werden. Der Strahlabstand auf den Zellfenstern ergibt sich durch den Radius der Reflexe auf den Zellsiegeln. Für einen minimalen Überlapp der einzelnen Reflexe muss dieser Radius möglichst groß gewählt werden. Bei symmetrischer Justage auf den Siegeln ist der Radius durch das Einkoppelloch auf 2 cm festgelegt. Für einen Spiegelabstand von 150 cm ergibt sich somit ein Radius von  $r = 1.6$  cm auf den Zellfenstern. Daraus ergibt sich gemäß

$$\bar{d} = \sqrt{\bar{l}^2 + 2r^2} \quad (6.4)$$

rechnerisch der mittlere Absorptionsweg in der Zelle  $\bar{d} = 1.2002$  m. Da die Zelllänge durch einfaches Ausmessen mit einem Maßband bestimmt wird, ist die Abweichung aufgrund des schrägen Zelldurchgangs gegenüber dem Messfehler vernachlässigbar. Der mittlere Absorptionsweg ist somit  $\bar{d} = 1.200(2)$ , m.

### Ermittlung der optimalen Absorptionsweglänge

Die Absorptionsweglänge sollte für eine empfindliche Messung möglichst lang sein. Sie kann experimentell durch Veränderung des Spiegelabstandes der Multireflexionszelle und geeignetes Ein- und Auskoppeln des UV-Lasers verändert werden. Die maximal erreichbare Weglänge wird durch zwei Faktoren bestimmt: zum einen dürfen sich die Reflexe auf den Zellsiegeln nicht überlagern, da sonst Interferenzeffekte das Signal überlagern. Zum anderen darf das Licht erst nach einer möglichst großen Anzahl von Durchgängen ausgekoppelt werden, dann muss jedoch der gesamte Strahl das Auskoppelloch treffen. Verbleibt ein Teil für einen weiteren Umlauf in der Zelle, so treten wiederum Interferenzeffekte an der Photodiode auf, was zu einer deutlichen Signalverschlechterung führt. Neben diesen beiden theoretischen Limitierungen stellt sich im Experiment eine weitere als ausschlaggebend für die erreichbare Signalqualität heraus: Durch Schall und andere Schwingungen bewegen sich die Zellsiegel geringfügig gegeneinander. Trifft bei eng beieinanderliegenden Reflexen ein Teil des ausgekoppelten Strahls auf den Rand der Spiegelbohrung, so variiert durch die Bewegung dieser Anteil und damit auch die Intensität des detektierten Signals. Dies führt zu einem starken Anstieg des Signalrauschens.

Dieser Effekt tritt auch bei Nachjustierung innerhalb des Lasersystems auf, da sich die Strahlage innerhalb des Verdopplerringes geringfügig verändert, sich also die Einkoppelgeometrie verändert. Dies kann jedoch durch Korrektur am Einkoppelspiegel der Multireflexionszelle ausgeglichen werden.

Die für das Signal-Rausch-Verhältnis optimale Weglänge ist eine experimentell zu

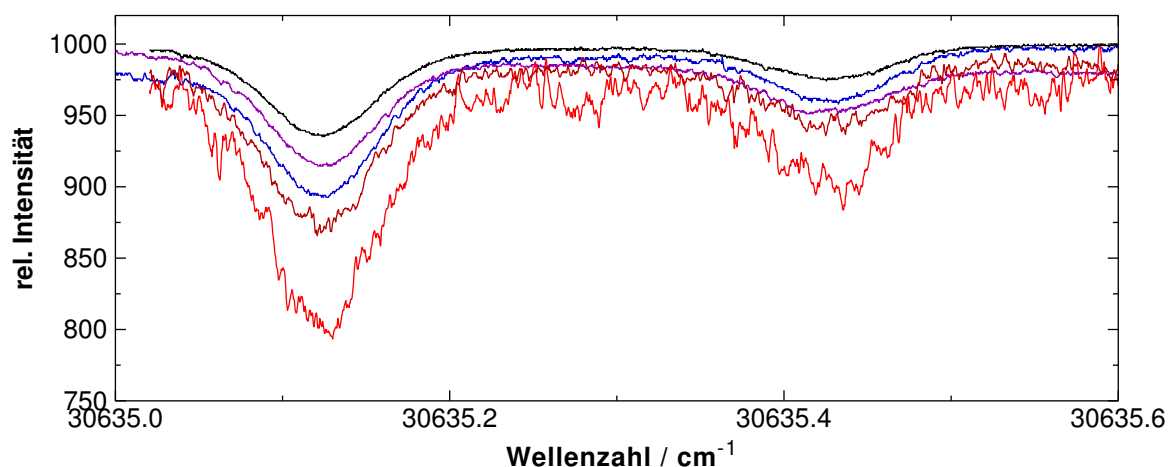


Abbildung 6.10.: Spektrum der  $^pQ_{8_1}$ -Linie und der  $^pR_{20_1}$ -Linie der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande für unterschiedliche Absorptionseglängen bei einer Formaldehydkonzentration von 7 ppm und einem Gesamtdruck von 89 mbar. Die Weglängen betragen von oben nach unten: 26.4 m (schwarz), 31.2 m (violett), 40.8 m (blau), 50.4 m (dunkelrot) und 81.6 m (rot).

bestimmende Größe, da der Astigmatismus des UV-Laserstrahls durch Positionierung der Zylinderlinse optimiert werden muss. Daher wird das Absorptionssignal für verschiedene Weglängen bei einer konstanten Formaldehydkonzentration von 7 ppm aufgenommen (Abbildung 6.10).

Das Signal-Rausch-Verhältnis bleibt bis zu einer Weglänge von 40.8 m konstant, darüber verursachen die oben genannten Effekte einen merklichen Anstieg des Rauschens im Signal.

Damit ergibt sich eine in Bezug auf die Signalqualität und Nachweisempfindlichkeit optimale Anzahl von 17 Umläufen des Laserstrahls bei einer Absorptionseglänge von etwa 40.8 m. Diese optimale Absorptionseglänge wird für die weiteren Messungen benutzt.

Die Absorption für die  $^pQ_{8_1}$ -Linie in Abbildung 6.11 hängt wie erwartet linear von der Absorptionseglänge ab.

### 6.2.2. Gassystem

Das zu untersuchende Formaldehyd wird aus Paraformaldehyd depolymerisiert. Bei Raumtemperatur liegt der Dampfdruck bei etwa 2 mbar, bei 80 °C bereits bei 328 mbar [DIW59]. So kann das benötigte Formaldehyd durch Erhitzen von Paraformaldehyd in einem Aluminiumzylinder von 20 mm Länge und 12 mm Innen-

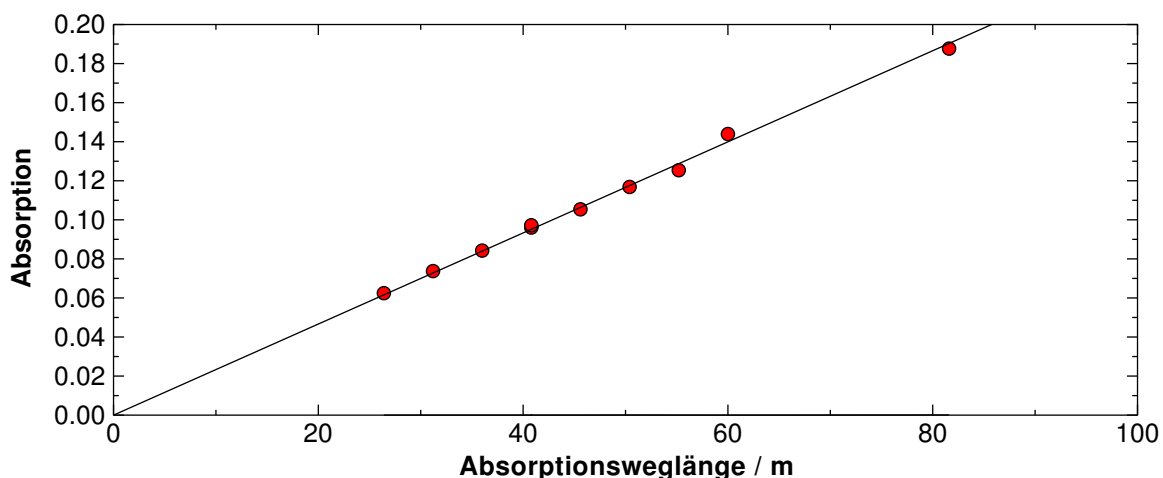


Abbildung 6.11.: Wegabhängigkeit der Absorption bei konstanter Formaldehydkonzentration (7 ppm) aus Abbildung 6.10.

durchmesser mit DN10Kf-Anschluss, der mit 1 m 1NcAc05 Mantelheizleiter (Philips; 50  $\Omega$ /m) auf etwa 80° C geheizt wird, erzeugt werden. Durch ein Dosierventil wird die gewünschte Menge dem restlichen Gassystem (Abbildung 6.12) zugeführt. Über ein weiteres Dosierventil lässt sich Gas aus Druckgasflaschen zufügen. Die Edelgase der Reinheitsgrade Helium 6.0, Neon 4.0, Argon für Spektrometrie, Krypton 4.0 und Xenon 4.0 sind ebenso wie Sauerstoff und Stickstoff von Messer-Griesheim abgefüllt. Für die Untersuchungen mit Luft wird über ein Nadelventil Laborluft in die Zelle eingefüllt.

Das Gassystem wird durch eine zweistufige Drehschieberpumpe Trivac D4B (Leybold) evakuiert. Der erreichbare Enddruck in der Zelle liegt bei etwa  $10^{-3}$  mbar. Bei von der Pumpe getrennter Zelle steigt der Druck aufgrund von Undichtigkeiten und Resten von polymerisiertem Formaldehyd (s. Abschnitt 9.3 auf Seite 118) innerhalb von etwa fünf Minuten auf 0.1 mbar. Innerhalb von 24 Stunden erhöht sich der Druck auf 2 bis 3 mbar.

### Kalibrierung der Druckmessgeräte

Für die Messung der druckinduzierten Änderungen der Linien im Absorptionsspektrum des Formaldehyds sind Druckmessungen in zwei verschiedenen Druckbereichen durchzuführen. Einerseits ist der Druck in der ausgepumpten Gaszelle und der Druck des zugeführten reinen Formaldehyds zu ermitteln. Hierzu ist eine geringe absolute Genauigkeit aber eine gute Reproduzierbarkeit erforderlich. Der bei dieser Messung relevante Messbereich liegt unter 1 mbar. Der Absolutdruck in der mit Störgas befüllten Zelle hingegen muss mit großer Genauigkeit bestimmt wer-

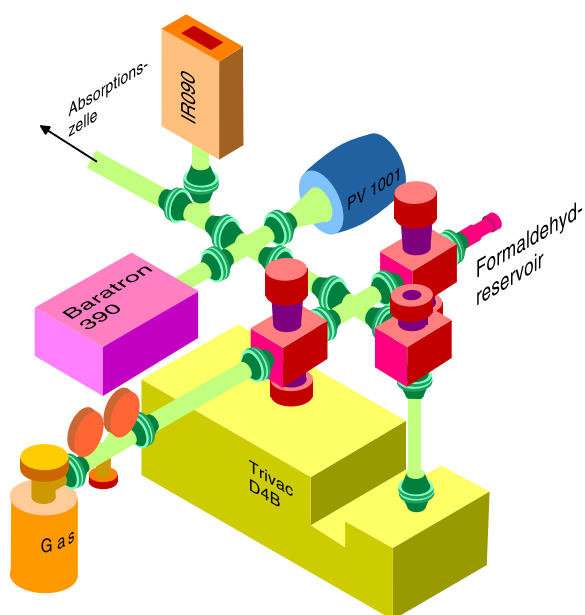


Abbildung 6.12.: Schematische Darstellung des Gassystems.

den und liegt für Formaldehyd mit seiner geringen Druckverbreiterung und -verschiebung (vgl. Abschnitt 5.5 auf Seite 54) im Bereich von 50 mbar bis 1000 mbar. Daher wird der Druck innerhalb der Gaszelle mit zwei verschiedenen Druckmessgeräten gemessen. Der Restdruck bei evakuierter Zelle sowie der Druck des eingefüllten Formaldehyds werden mit einem Combivac IR090 (Leybold) ermittelt. Für die Messung des Gesamtdrucks in der Zelle bei Zugabe der Fremdgase wird ein Piezovac mit einem Druckmesskopf PV 1001 (Leybold) für den Druckbereich von 0 bis 1040 mbar verwendet.

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit beider Geräte einschätzen zu können, werden diese mit einem Druckmessgerät 270 C und Druckmesskopf Baratron 390 (MKS), das dankenswerterweise von der Arbeitsgruppe von Dr. U. Becker vom Fritz-Haber-Institut zur Verfügung gestellt wurde, kalibriert. Das Baratron stand für einen Großteil der Messungen zur Verfügung; daher musste nur in wenigen Fällen die ungenauere Messung mit den eigentlich für den Aufbau vorgesehenen Messgeräten durchgeführt und mit den ermittelten Werten korrigiert werden.

Alle drei Geräte werden zur Kalibrierung im mittleren Teil der Gasapparatur montiert. Die vollständig evakuierte Zelle wird mit Gas befüllt, und die angezeigten Drücke bei verschiedenen Füllständen werden registriert. Da der absolute Messfehler des Baratrons bei Normaldruck nur 0.8 mbar ist und damit wesentlich kleiner als der der beiden anderen Geräte, müssen die Anzeigewerte des Piezovacs und des IR090 entsprechend korrigiert werden.

Wird die Zelle geöffnet, so entspricht die Druckanzeige des Baratrons dem tatsächlichen Luftdruck, während der Anzeigewert des Piezovacs stets zu groß ist. Das IR090 zeigt oberhalb von etwa 700 mbar stets einen Druck von 1000 mbar an. Somit

scheint die Druckmessung des Baratrons tatsächlich die zuverlässigste zu sein.

### IR090

Die Ergebnisse der Kalibrierung für das IR090-Combivac sind in Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14 aufgetragen. Da das Gerät für den Druckbereich unter 1 mbar eingesetzt wird, beschränkt sich die Kalibrierung auf den Bereich bis 3.5 mbar. Zudem soll nur der Restdruck von durch Undichtigkeiten in die Zelle eindringender Luft und der des zugeführten Formaldehyds gemessen werden, daher wird eine Kalibrierung nur für diese beiden Gase durchgeführt.

Für Drücke von wenigen Millibar ist der angezeigte Druck leicht gasartabhängig. Für Luft ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang. Der Korrekturfaktor ist 0.920(2) die Nullpunktskorrektur ist  $12(2) \cdot 10^{-3}$  mbar. Für Formaldehyd muss die Korrektur anhand der Kalibrierkurven in Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14 vorgenommen werden.

Bei einem Druck von etwa  $30 \cdot 10^{-3}$  mbar zeigt sich ein deutlicher Sprung der Druckanzeige des IR090. Dies geschieht aufgrund eines Wechsels des Druckmessverfahrens. Im für die Messungen relevanten Messbereich über 0.03 mbar arbeitet der Messkopf ausschließlich nach dem Piraniprinzip. Im Druckbereich von  $5.5 \cdot 10^{-3}$  mbar bis  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar arbeitet das IR090-Combivac sowohl als Ionisationsmesskopf als auch nach dem Piranimessprinzip, der angezeigte Druckwert ist eine Mittelung beider Messwerte. Der vom Ionisationsmesskopf gemessene Wert ist offenkundig deutlich zu klein (Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 6.14).

Im Druckbereich von  $35 \cdot 10^{-3}$  mbar bis 0.2 mbar kann für Formaldehyd korrigiert werden, indem der angezeigte Wert mit 0.76(7) multipliziert wird. Eine Nullpunktskorrektur ist im Rahmen der erreichten Genauigkeit ( $\pm 3 \cdot 10^{-3}$  mbar) nicht erforderlich (Abbildung 6.14).

Von  $5.5 \cdot 10^{-3}$  mbar bis  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar ergibt sich trotz sorgfältiger Kalibrierung gemäß der Bedienungsanleitung ein deutlich zu kleiner Druckwert. Es ergibt sich ein Korrekturfaktor von 6.5(4) und eine Nullpunktskorrektur von  $-7.4(8) \cdot 10^{-3}$  mbar.

### Piezovac

Für das Piezovac sind die Differenzen der gemessenen Drücke in Abbildung 6.15 für die Edelgase und in Abbildung 6.16 für Luft, Sauerstoff und Stickstoff dargestellt. Es ergibt sich eine leichte Gasartabhängigkeit des angezeigten Druckes. Der Zusammenhang zwischen dem Anzeigewert des Piezovacs und des Baratrons ist linear. Daher lässt sich der tatsächliche Druck  $p_{\text{baratron}}$  aus dem vom Piezovac  $p_{\text{piezovac}}$  angezeigten berechnen:

$$p_{\text{baratron}} = m_{\text{Gas}} p_{\text{piezo}} + b_{\text{Gas}} \quad (6.5)$$

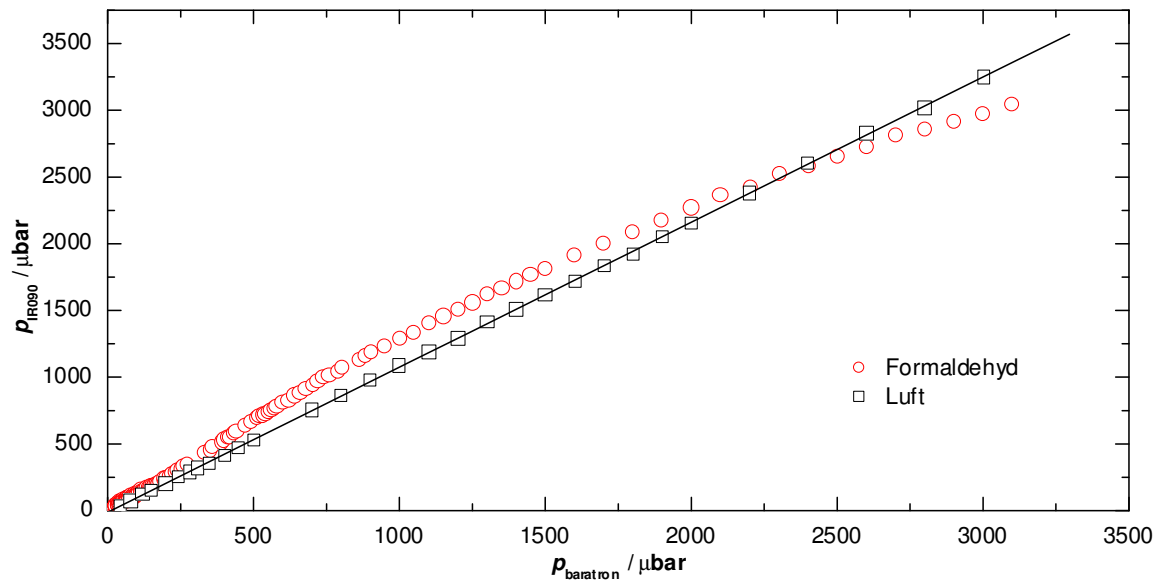


Abbildung 6.13.: Vergleich des vom Combivac und Baratron gemessenen Formaldehyd- und Luftdrucks.

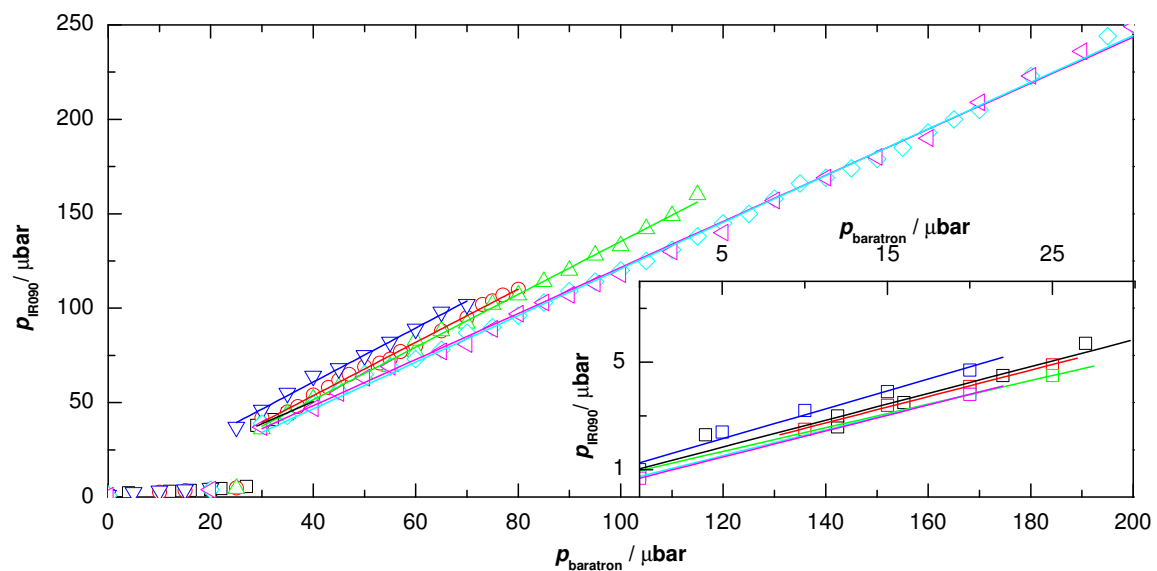


Abbildung 6.14.: Vergleich des vom Combivac und Baratron gemessenen Formaldehyddrucks bei sechs Kalibriermessreihen im für die Bestimmung der Formaldehydkonzentration relevanten Druckbereich unter 0.2 mbar.

Tabelle 6.1.: Konstanten für die Korrektur der vom Piezovac angezeigten Druckwerte.

Gas	$m_{\text{Gas}}$	$b_{\text{Gas}}$
		mbar
Helium	0.9887(3)	0.83(11)
Neon	0.9902(8)	1.0(3)
Argon	0.9889(5)	0.25(15)
Krypton	0.9847(2)	0.48(11)
Xenon	0.9868(6)	0.7(2)
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	0.9880(3)	0.42(15)
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	0.9872(7)	0.5(2)
Luft	0.98811(17)	0.48(8)

Die Werte der Konstanten, die sich aus der Anpassung der Messdaten ergeben, sind in Tabelle 6.1 angegeben.

### 6.3. Datenerfassung und Messsteuerung

Eine UV-empfindliche Photodiode S1336-8BQ (Hamamatsu Photonics) detektiert das durch die Multireflexionszelle transmittierte Licht. Um Schwankungen der Laserintensität bei der Auswertung berücksichtigen zu können, wird ein Teil des Lichtes vor der Zelle auf eine Referenzphotodiode gleichen Typs gelenkt. Zwei identische Verstärker mit stufenweise einstellbarer Verstärkung (Eigenbau M. Lau) erhöhen die Signalintensität auf einige Volt. Beide Photodiodensignale werden jeweils in einem passiven Tiefpassfilter mit nachgeschaltetem Impedanzwandler von hochfrequenten Störungen befreit. Die Grenzfrequenz der Filter kann mit Potentiometern eingestellt werden. Die gefilterten Signale werden mittels eines 12bit-AD-Wandlers digitalisiert und auf einem PC zur weiteren Bearbeitung gesichert.

Neben dem Absorptions- und dem Referenzsignal werden die Transmissionssignale zweier konfokaler Fabry-Perot-Interferometer mit unterschiedlichen freien Spektralbereichen (300 MHz und 1000 MHz) und einer Jodzelle mit Photodioden erfasst, verstärkt und digitalisiert gespeichert. Diese Signale werden zur Bestimmung der relativen und absoluten Frequenzen benötigt. Näheres dazu findet sich in Abschnitt 8.1 auf Seite 90. Zusätzlich wird die Emissionsfrequenz des Lasers mit einem kommerziellen Wavemeter (Burleigh WA-1000) gemessen (Genauigkeit  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ ).

Um eine im untersuchten Wellenlängenbereich ausreichende Absorptionsintensität in der Jodzelle bei einer Weglänge von 20 cm zu erreichen, muss der Dampfdruck des Jods erhöht werden. Dazu wird das Jodreservoir auf  $80^\circ \text{ C}$  erwärmt. Da höher an-

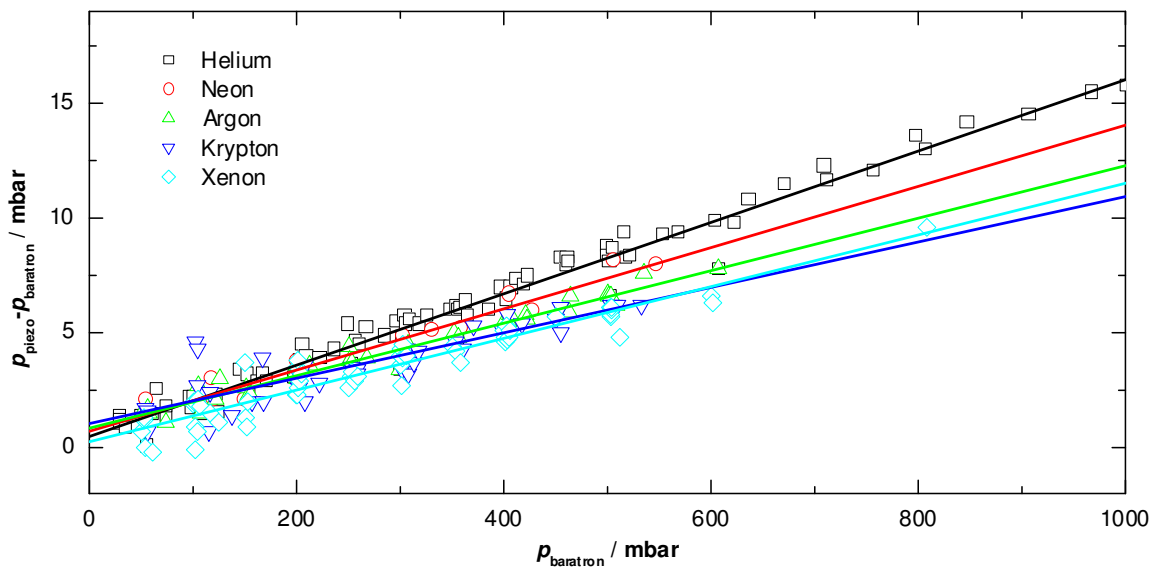


Abbildung 6.15.: Differenz der vom Piezovac ( $p_{\text{piezo}}$ ) und Baratron ( $p_{\text{baratron}}$ ) angezeigten Drücke in Abhängigkeit vom am Baratron angezeigten Druck für die Edelgase.

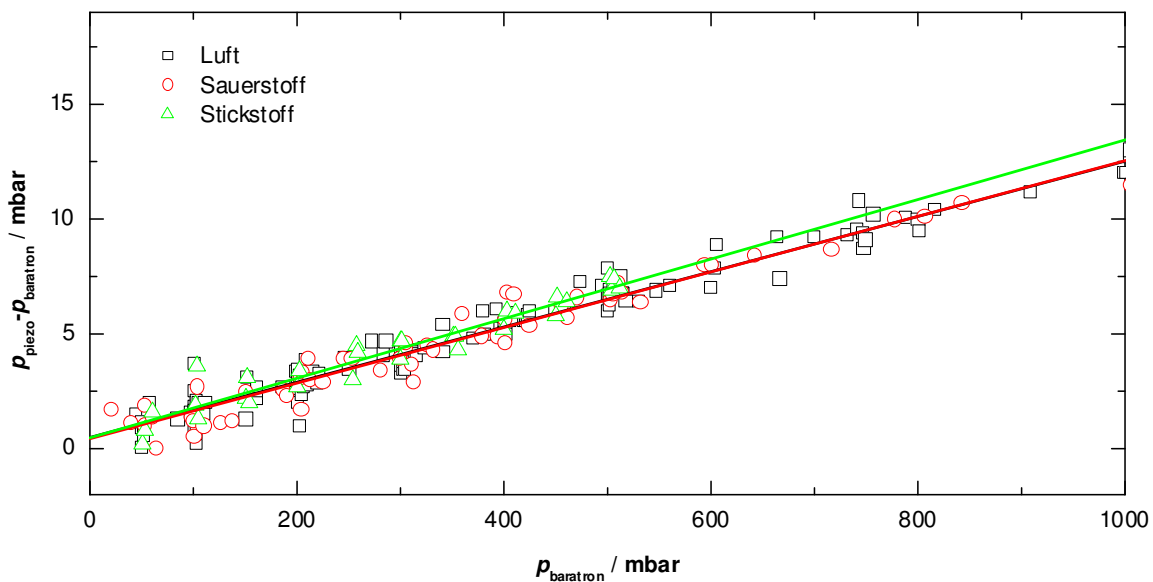


Abbildung 6.16.: Differenz der vom Piezovac ( $p_{\text{piezo}}$ ) und Baratron ( $p_{\text{baratron}}$ ) angezeigten Drücke in Abhängigkeit vom am Baratron angezeigten Druck für Luft, Sauerstoff und Stickstoff.



geregte Rotationszustände detektiert werden müssen, wird eine weitere Erhöhung des Signals erzielt, indem der Zellbereich, in dem die Absorption stattfindet, auf 120° C geheizt wird.

Die analogen Messsignale werden mit einem achtkanaligen 12 bit-AD-Wandler (Eigenbau *M. Lau*) digitalisiert. Die digitalen Daten werden über die parallele Schnittstelle eines IBM-kompatiblen PCs unter dem Betriebssystem *NextStep/OpenStep* eingelesen und gespeichert.

Mit dem Programm *messPG32* von *D. Schwarzhans* werden die Messungen gesteuert. Dazu wird die Laserwellenlänge durch eine an der Steuerelektronik des Farbstofflasers angelegte Spannung eingestellt. Dies geschieht über den mit dem AD-Wandler in einem Gerät befindlichen DA-Wandler (16 bit Auflösung), dessen Ausgang uni- und bipolar auf Ausgangsspannungen bis 5 V oder 10 V eingestellt werden kann. Diese Spannung wird schrittweise erhöht, wodurch die Laserwellenlänge sukzessive durchgestimmt wird. Die Schrittweite und Schrittzahl kann dabei variiert werden, typischerweise wird der gesamte kontinuierliche Durchstimmbereich des Lasers ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) in 8500 Schritten bei einer Schrittweite von 4 durchgestimmt. Die Spannung wird dabei von -5.19 bis 5.19 V variiert.

Für jeden Schritt werden die digitalisierten Spannungen der Messsignale aufgezeichnet. Jeweils am Anfang und Ende einer Messung wird die mit einem Wavemeter (Burleigh, WA-1000) ermittelte Laserwellenlänge über die serielle Schnittstelle des Rechners eingelesen und gespeichert.

## 7. Messungen

### 7.1. Vorbereitende Untersuchungen

#### 7.1.1. Aufnahme eines Übersichtsspektrums

Zur Ermittlung präziser Linienparameter sind freistehende, starke Absorptionslinien von Vorteil. Als asymmetrisches Kreiselmolekül besitzt Formaldehyd mehrere tausend Absorptionslinien innerhalb von ungefähr  $350\text{ cm}^{-1}$  in einer Schwingungsbande. Im Allgemeinen liegen also die Linien nahe beieinander. Um geeignete Linien zu finden, wird das Absorptionsspektrum im Bereich der  $2^2_0\ 4^1_0$ -Bande aufgezeichnet. Dazu werden 260 Einzelmessungen von  $2\text{ cm}^{-1}$  mit jeweils  $0.6\text{ cm}^{-1}$  Überlapp zur vorhergehenden Messung aufgenommen und zu einem vollständigen Spektrum zusammengesetzt. Eine Übersicht mit einem Vergleich zum theoretisch mit den Parametern aus Tabelle A.1 auf Seite 125 berechneten Spektrum ist in Abbildung 7.2 zu finden, eine detaillierte Darstellung ist im Anhang ab Seite 127 zu finden.

Die Bande zeigt die typische Bandkontur einer B-Typ Bande (vgl. Abbildung 3.8 auf Seite 36). Das gemessene Spektrum wird mit den Rotationskonstanten aus Tabelle A.1 auf Seite 125 sehr gut reproduziert. Einige starke Linien im Bereich von  $30\,520\text{ cm}^{-1}$  bis  $30\,570\text{ cm}^{-1}$  haben im experimentellen Spektrum zu geringe Intensität, da bei der Messung in diesem Spektralbereich eine zu hohe Formaldehydkonzentration eingestellt war, wodurch vollständige Absorption im Linienzentrum starker Linien auftrat. Daher sind die Unterschiede der Linienintensität solcher Linien nicht mehr erkennbar. Der genaue Vergleich der experimentell bestimmten Linienpositionen mit den, mit Hilfe des Programms *Asy100* aus den im Anhang in Tabelle A.1 angegebenen Molekülkonstanten berechneten, zeigt allerdings viele Störungen in der Bande (s. Abschnitt 5.4 auf Seite 53). In Abbildung 7.1 ist die Differenz der berechneten und gemessenen Positionen für die  $^pQJ_1$ -Folge, die die stärksten Übergänge der Bande enthält, dargestellt.

Es zeigt sich eine ausgeprägte Störung mit maximalen Verschiebungen für  $J = 11$  und  $J = 12$ . Zudem weicht die  $^pQ\ 18_1$ -Linie merklich vom Trend ab. Die gleiche Abweichung von der zu erwartenden Position findet sich auch für  $J = 19$  im  $^pP\ J_1$ - und  $J = 17$  im  $^pR\ J_1$ -Zweig. Alle drei Übergänge enden im  $18_0$ -Niveau des angeregten Zustandes. Dieses Niveau ist somit lokal gestört.

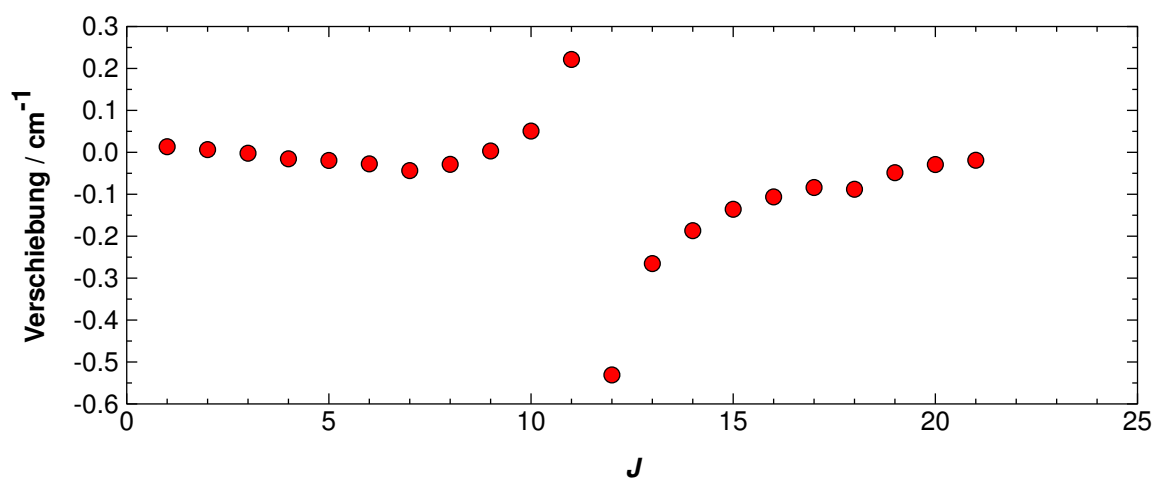


Abbildung 7.1.: Verschiebung der tatsächlichen Linienpositionen der  $^pQ J_1$ -Linien gegen die rechnerisch ermittelte Position.

Tabelle 7.1.: Frei stehende Linien in der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande

Linie	Linienposition
	cm <sup>-1</sup>
$^pP 11_9$	30438.940
$^pQ 7_5$	30566.224
$^pP 15_1 u$	30587.255
$^pP 6_3$	30595.651
$^rQ 13_5$	30696.284
$^rQ 7_3$	30696.841

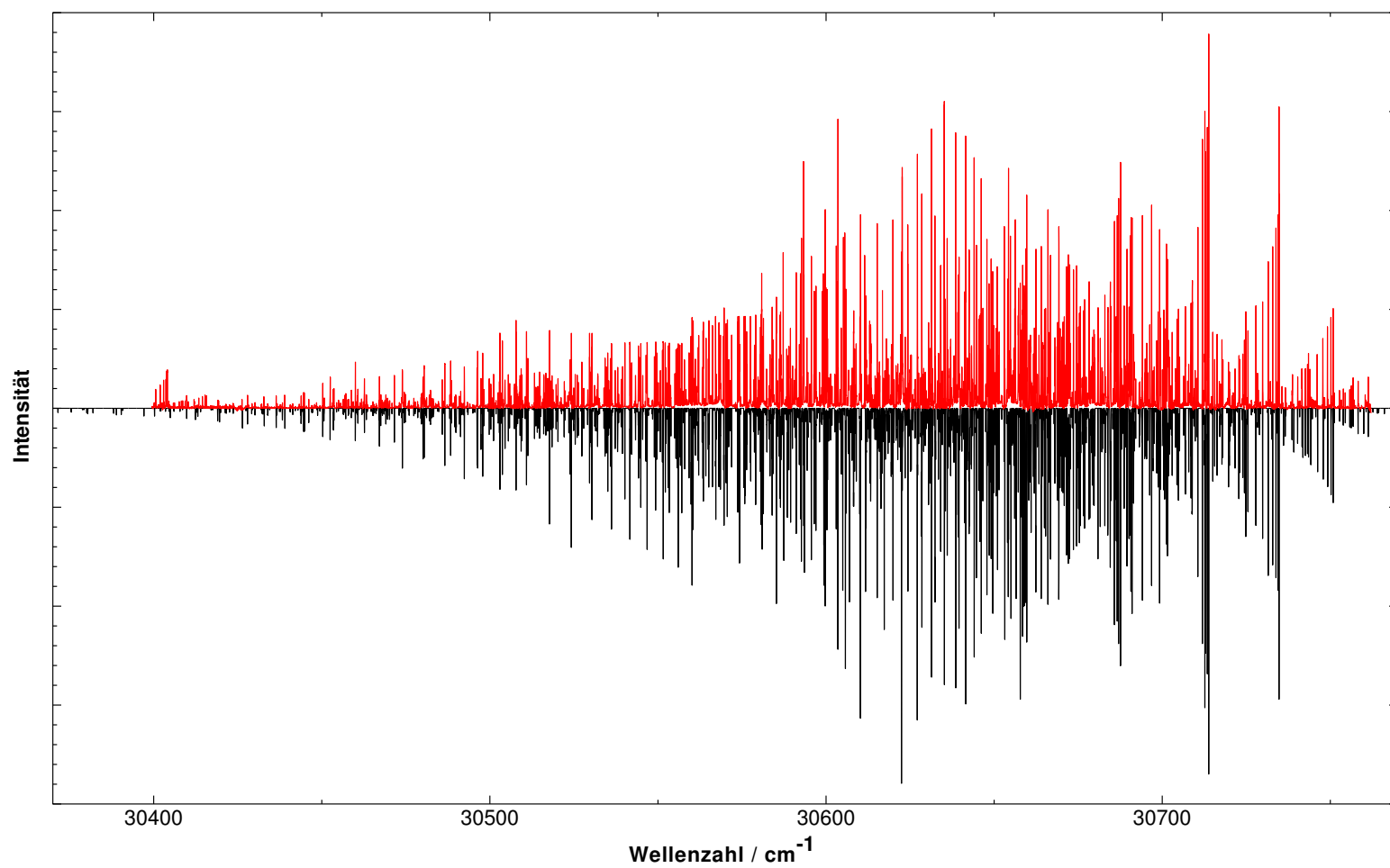


Abbildung 7.2.: Übersichtsspektrum der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande. Oben (rot) gemessenes Spektrum, unten (schwarz) Kontur berechnet mit den Rotationskonstanten aus Tabelle A.1 auf Seite 125.

Die in Tabelle 7.1 aufgeführten Linien liegen relativ frei und eignen sich daher für die Untersuchung druckinduzierter Linienveränderungen. In der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande wird die  $rR 11_7$ -Linie bei  $29\,586.772\text{ cm}^{-1}$  untersucht, da für diese bereits Literaturwerte für die Linienverbreiterung und -verschiebung in Helium und Argon existieren (Abschnitt 5.5 auf Seite 54). Diese sind allerdings mit den hier gefundenen Ergebnissen nicht ohne weiteres vergleichbar, da sie bei 480 K ermittelt wurden. Außerdem eignet sich die  $rR 13_7$ -Linie bei  $29\,582.980\text{ cm}^{-1}$  als Vergleichslinie in dieser Bande, da sie ebenfalls relativ frei steht und vergleichbare Quantenzahlen hat.

### 7.1.2. Photodissoziation des Formaldehyds

Im Laufe der Messungen ergab sich mit zunehmender Optimierung des Lasersystems eine deutliche Steigerung der Laserleistung von anfangs  $100\text{ }\mu\text{W}$  auf bis zu  $20\text{ mW}$ . Bei dieser Leistung zeigte sich eine während einer Messzeit von einigen Minuten deutlich abnehmende Absorption des Formaldehyds in der Zelle. Dies ist auf Zersetzung des Formaldehyds zurückzuführen.

Das Formaldehyd wird durch die verwendete UV-Strahlung photolysiert. Nach der Absorption relaxiert das Molekül in einen hochangeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes, aus dem es dann in Wasserstoff und Kohlenmonoxid oder ein Wasserstoffatom und das Formylradikal ( $\text{HCO}$ ) zerfällt. Die Dissoziationsenergie des Grundzustandes beträgt  $D_0 = 30\,328.5 \pm 1.0\text{ cm}^{-1}$  [TWMK98].

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wird eine Messreihe mit unterschiedlichen Laserintensitäten durchgeführt. Die Laserwellenlänge ist fest auf das Absorptionsmaximum der  $rQ 7_3$ -Linie bei  $30\,696\text{ cm}^{-1}$  eingestellt. Hierzu wird die UV-Leistung durch Neutralglasfilter (Schott NG) reduziert. Da die Abschwächung dieser Filter für den sichtbaren Bereich spezifiziert sind und sie nur schwach UV-durchlässig sind, muss die durch die Filter transmittierte Leistung jeweils ausgemessen werden. Die verwendeten Filter, NG-12 1.0 mm und 2.0mm und NG-11 1.0 mm, reduzieren die Ausgangsleistung von  $10\text{ mW}$  auf  $2.4\text{ mW}$ ,  $0.52\text{ mW}$  und  $0.35\text{ mW}$ .

Die zeitliche Zunahme der Transmission durch die Zelle aufgrund der Zersetzung ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Der Absorptionsweg beträgt  $40.8\text{ m}$ .

Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist der absorbierten Laserleistung proportional. Die zeitliche Abnahme der Absorption lässt sich im Bereich starker Absorption ( $a \geq 1.5$ ) linear nähern, bei nachlassender Absorption, wo nicht mehr jedes eingestrahlte Photon absorbiert wird, ergibt sich eine geringere Abnahme. Die Zerfallskonstante bei starker Absorption ist  $68(18)\text{ min}^{-1}\text{W}^{-1}$ .

Um eine Beeinflussung der Messergebnisse durch die Veränderung der Teilchendichte des Formaldehyds zu vermeiden, muss die in die Absorptionszelle eingestrahlte UV-Leistung reduziert werden. Eine Messreihe von 12 Einzelmessungen

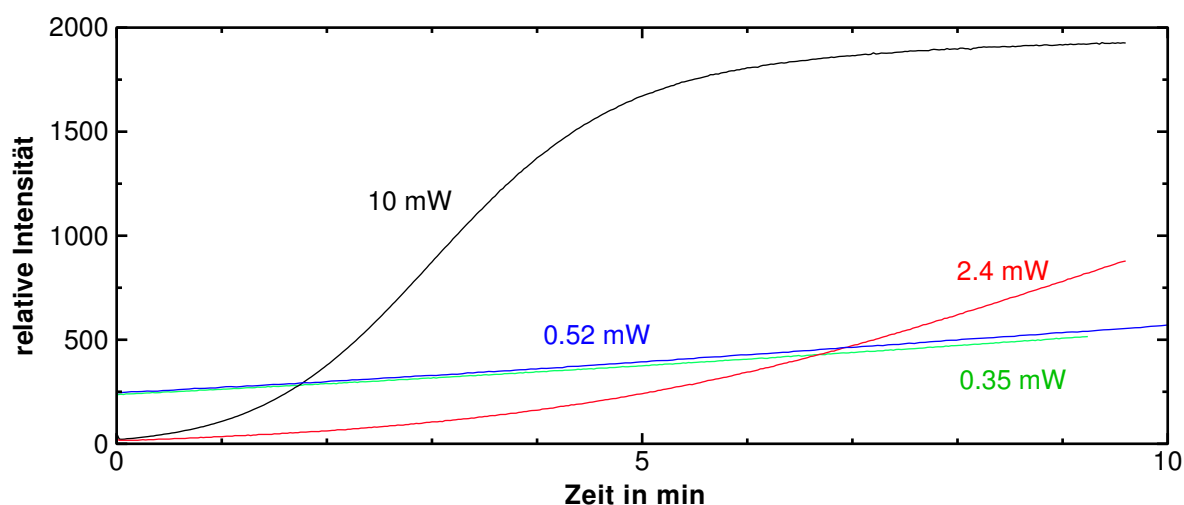


Abbildung 7.3.: Zeitabhängige Zunahme der Intensität im Maximum der  $7Q_3$ -Linie bei  $30\,696.841\text{ cm}^{-1}$  für unterschiedliche Laserleistungen.

von je 4 Minuten dauert 48 Minuten. Dabei werden weniger als 25% der eingestrahlichten Leistung absorbiert, da die Wellenlänge nur in einem Viertel der Zeit im Bereich einer Absorptionslinie ist. Damit ergibt sich eine Absorptionszeit von 12 Minuten. Durch Vergleich mit den ersten 1.2 Minuten der Messung mit einer Leistung von 0.52 mW lässt sich erkennen, dass sich bei einer Leistung von 0.05 mW die Absorption und damit die Formaldehydkonzentration um weniger als 5% reduzieren würde. Da die Linienform nicht von der Konzentration abhängt, sollte der dadurch verursachte Fehler gering sein.

In den weiteren Messungen wird die UV-Leistung auf  $25\text{ }\mu\text{W}$  beschränkt. Diese Leistung bewirkt in der Photozelle ein deutlich über dem elektronischen Eigenrauschen liegendes Signal und gewährleistet eine innerhalb einer Messserie so geringe Abnahme der Formaldehydkonzentration, dass keine systematische Beeinflussung der Messergebnisse zu befürchten ist.

### 7.2. Messung der Linienverbreiterung und -verschiebung durch Fremdgase

An einigen der im Übersichtsspektrum identifizierten frei stehenden, genügend starken Linien (s. Tabelle 7.1) wird die Druckabhängigkeit der Linienform und -position untersucht. In die Gaszelle werden etwa 0.1 mbar des Formaldehydgases eingefüllt. Der Druck wird so gewählt, dass die Absorption im Linienschwerpunkt zwischen 60% und 90% liegt. Die Multireflexionszelle verlängert den Absorptionsweg um das

34-fache (17 Reflexe auf dem hinteren Spiegel); der gesamte Absorptionsweg beträgt 40.8 m. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur im klimatisierten Labor bei einer Temperatur von  $22.0 \pm 1.0^\circ \text{C}$  durchgeführt.

Nach einer Messung ohne Fremdgas wird mit dem Dosiersystem das gewünschte Fremdgas in die Gaszelle eingefüllt. Der Absolutdruck wird schrittweise erhöht. Eine Druckänderung um jeweils 50 mbar bis zu einem Gesamtdruck von 500 mbar ergibt 11 Einzelmessungen je Messreihe. Bei frei stehenden Linien, wie in Abbildung 7.4, genügen 7 Einzelmessungen für eine genaue Bestimmung der Parameter.

Alle Messungen werden mit einer Messdauer von 100 ms und einer Auflösung von etwa  $0.00024 \text{ cm}^{-1}$  (8500 Schritte je  $\text{cm}^{-1}$  des Pumplasers) je Messpunkt aufgenommen. Für eine möglichst gute Anpassung des Modellspektrums an die Messdaten wird das Spektrum in einer ersten Messung ohne Fremdgas über den gesamten Durchstimbereich von  $2 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, da auch deutlich von der untersuchten Linie getrennte starke Nachbarlinien bei höheren Drücken durch die breiten Linienflanken der druckverbreiterten Linien den untersuchten Bereich beeinflussen können. In den weiteren Messungen wird der Messbereich der Breite der untersuchten Linie angepasst. Der Lorentzanteil des Linienprofils verringert sich in den Flanken der Absorptionslinien quadratisch mit dem Abstand zum Linienmittelpunkt, der Gaußanteil verringert sich exponentiell. Daher werden die Flanken schon bei geringer Druckverbreiterung vom Lorentzanteil dominiert. Zur sicheren Bestimmung der Untergrundintensität sollte der Messbereich die fünffache Lorentzbreite umfassen. Dies sind bei 500 mbar etwa  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  oder 21 GHz. Meist liegen die stärkeren Absorptionslinien des Formaldehyds jedoch wie in Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 näher als  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  beieinander. Daher kann es bei diesen Linien bei einem solchen Druck bereits zu starker Korrelation der Linienparameter kommen. Dies muss bei der Bestimmung der Parameter beachtet werden, indem nur bis zu einem geringeren Druck angepasst wird.

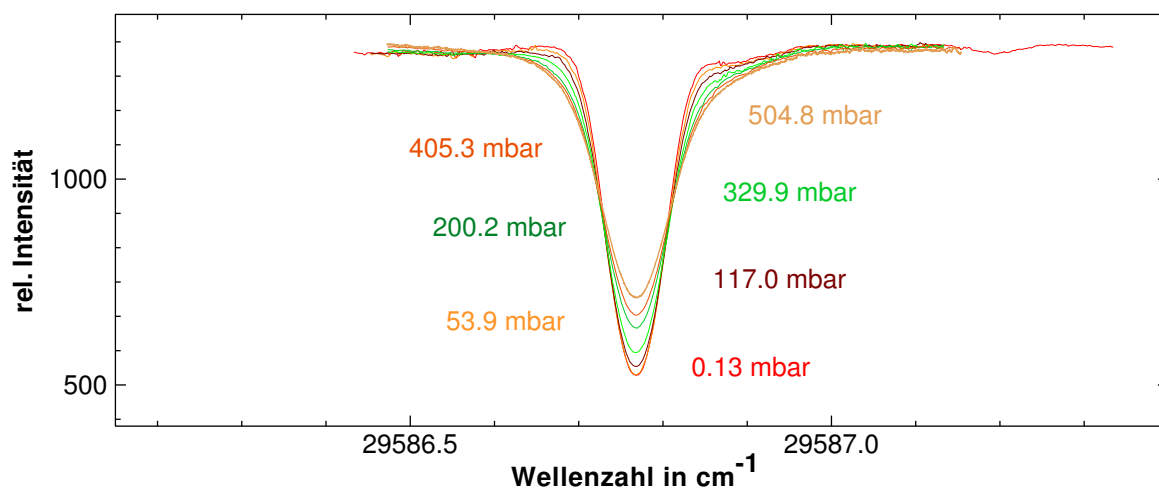


Abbildung 7.4.: Druckverbreiterung der frei stehenden  $R117$ -Linie in der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande durch Neon.

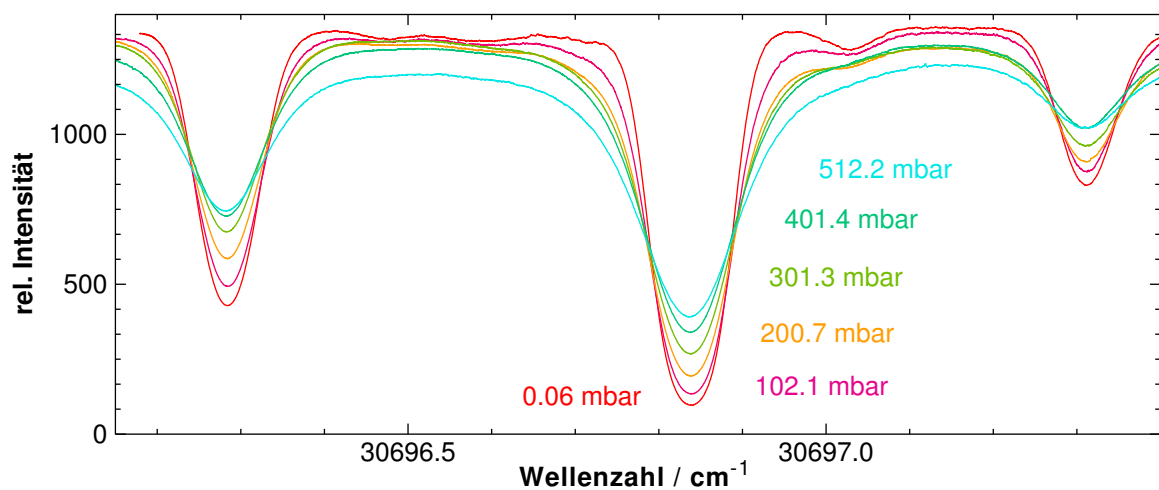


Abbildung 7.5.: Druckverbreiterung in der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande durch Xenon. Die stärkeren Absorptionslinien sind deutlich voneinander getrennt und daher einzeln auswertbar. (von links nach rechts:  $Q13_5$ , nicht aufgelöstes  $Q7_3$ -Doublet und  $Q11_2$  u)



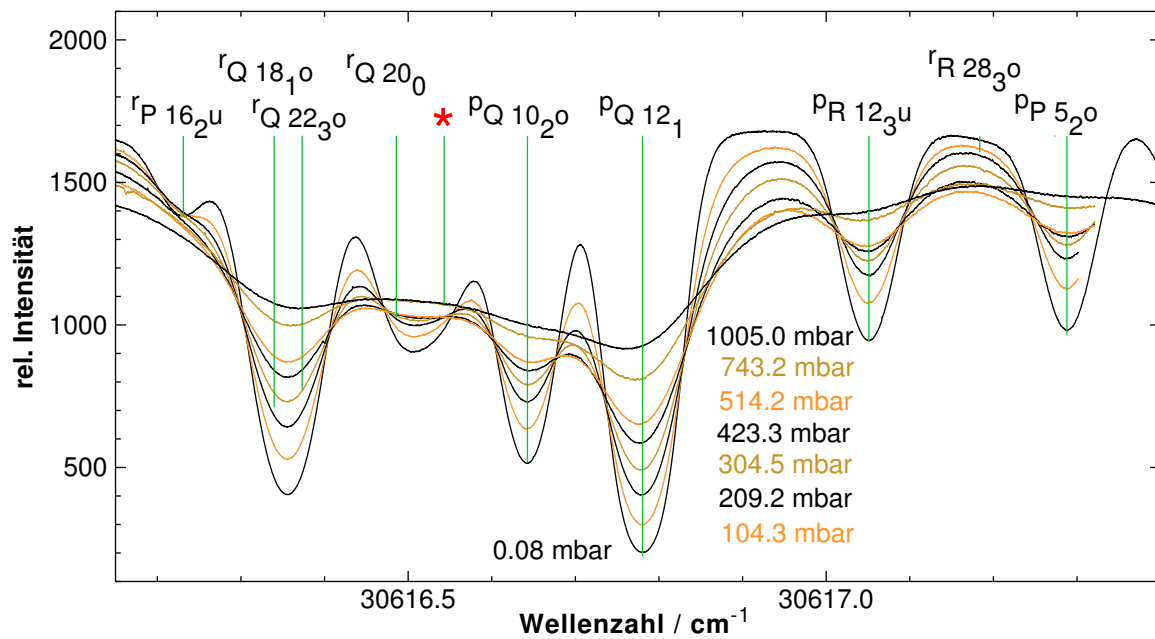


Abbildung 7.6.: Druckverbreiterung der  $pQ 12_1$ -Linie in der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande bei  $30616.78 \text{ cm}^{-1}$  durch Luft (1 atm Maximaldruck). Die Überlagerung der Absorptionslinien ist so groß, dass eine Anpassung des Spektrums nur mit Voigt-, nicht jedoch mit Rautian-Profilen, möglich ist. Die mit \* markierte Linie kann nicht zugeordnet werden.

## 8. Auswertung

Für die Auswertung müssen die Daten einer Druckmessreihe, die aus etwa 12 Datensätzen mit fünf Datenreihen von jeweils über 4000 Datenpunkten besteht, auf wenige physikalisch interpretierbare Parameter reduziert werden.

Die bei den Messungen aufgezeichneten Daten liegen für jede Messung als einzelne Datei vor. Eine Datei enthält die digitalisierten Signale aller Messkanäle. Typischerweise sind dies neben dem Signal der beiden UV-Photodioden für Signal- und Referenzintensität noch die Transmissionssignale beider Fabry-Perot-Interferometer und das der Jodzelle. Jeder Messwert ist dabei einem Zahlenwert des Digital-Analog-Wandlers des Steuergerätes, durch den die Frequenz des Lasers gesteuert wird, zugeordnet.

In einer weiteren Datei sind die Wellenzahlen des Farbstofflasers am Anfang und am Ende jeder Messung für alle Messungen eines Messtages zusammengefasst.

Die Messdaten werden mit Hilfe eines IBM-kompatiblen Computers mit dem Betriebssystem *Openstep* weiterverarbeitet und ausgewertet. Die verwendeten Programme sind zum größten Teil Eigenentwicklungen der Arbeitsgruppe von *Prof. D. Zimmermann*.

### 8.1. Datenumwandlung und Frequenzzuordnung

Für die Auswertung der Messdaten müssen die Zahlenwerte des Digital-Analog-Wandlers in Wellenlängen- oder Wellenzahlwerte umgerechnet werden. Dazu werden die Start- und Endwellenzahl als grobe Anhaltswerte benutzt. Eine präzisere Zuordnung kann dann durch die im Frequenzraum äquidistanten Transmissionsmaxima der Fabry-Perot-Interferometer und die Absorptionen im Spektrum des Jods erfolgen.

Das Absorptionsspektrum des molekularen Jods erstreckt sich über einen weiten Teil des sichtbaren Spektrums, die Absorptionsfrequenzen sind mit einer absoluten Genauigkeit von  $0.003\text{ cm}^{-1}$  vermessen [GVC82]. Durch Vergleich der im Experiment ermittelten Absorptionen mit tabellierten Werten lässt sich die absolute Frequenzkalibrierung auf einfache Art und Weise vornehmen.

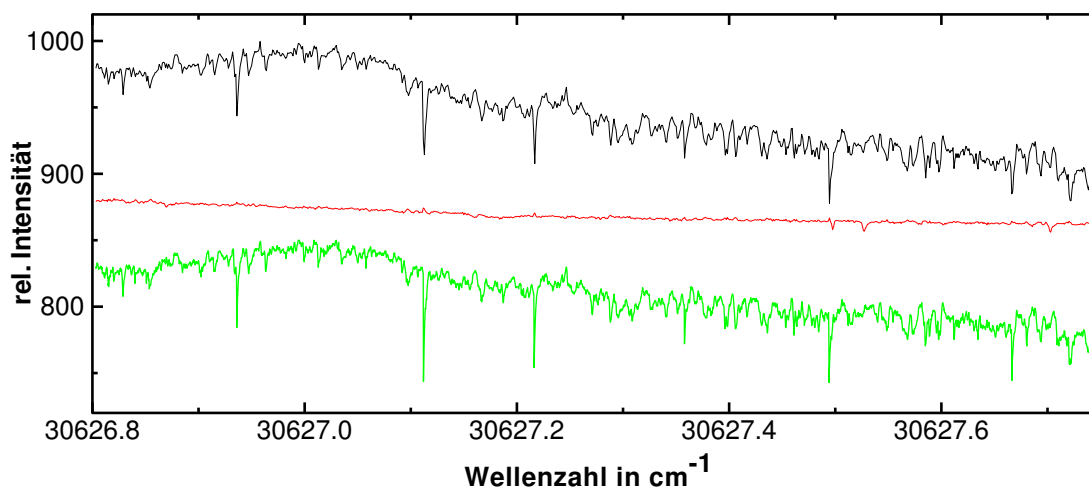


Abbildung 8.1.: Signal (schwarz, oben) und Referenzsignal (grün, unten) einer Leermessung und das daraus berechnete normierte Signal (rot, mitte).

### Datenumwandlung

Die Messdaten liegen als 32-bit Ganzzahlwerte in einem betriebssystemspezifischen komprimierten Binärdatenstrom vor. Als Dateiformat wird das 8x8-Format des Programms *Abcissa* von Dr. R. Bruehl [Brü03] benutzt. Zur Frequenzzuordnung müssen die Daten für jede einzelne Datenreihe (*Signal*, *Referenz*, *FPI1*, *FPI2*, *Jod*) als Ganzzahlwerte in einer separaten Datei mit ihrer Bezeichnung als Dateiname und der dreistelligen Nummer der Messung als Dateierweiterung (*Signal.001* ...) vorliegen. Hierzu wird das Programm *nfeed32* benutzt, das den komprimierten Binärdatenstrom in Dateien für die einzelnen Messkanäle separiert. Dieses Programm ist eine für die speziellen Erfordernisse der Messungen angepasste Version des Programms *feed32* von Dr. D. Schwarzhans.

Für die ersten Messungen war es aufgrund der noch mangelhaften Stabilisierung der UV-Laserintensität trotz der Glättung mit dem Tiefpassfilter nötig, plötzliche Einbrüche beim Rücklauf des Piezostellelements, bei denen wegen einer Nullpunktverschiebung des Signals der beiden Photodiodenverstärker von wenigen mV negative Intensitätswerte auftreten konnten, vor der Weiterverarbeitung zu entfernen. Negative Werte führen zu einem Absturz des im Folgenden verwendeten Programms *ScanCon32*. Das Entfernen negativer Werte geschieht, indem all die Werte, die sich vom Mittelwert der fünf vorhergehenden Werte um mehr als 10 % unterscheiden, durch diesen Mittelwert ersetzt werden. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da die Auflösung der Messung (typischerweise  $0.00024 \text{ cm}^{-1}$ ) deutlich geringer ist, als die Dopplerbreite der Absorptionslinien (ca.  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ), ein schneller Einbruch der Intensität also nur ein Messartefakt sein kann.

Des Weiteren berechnet das Programm *nfeed32* aus den Intensitäten des Signals

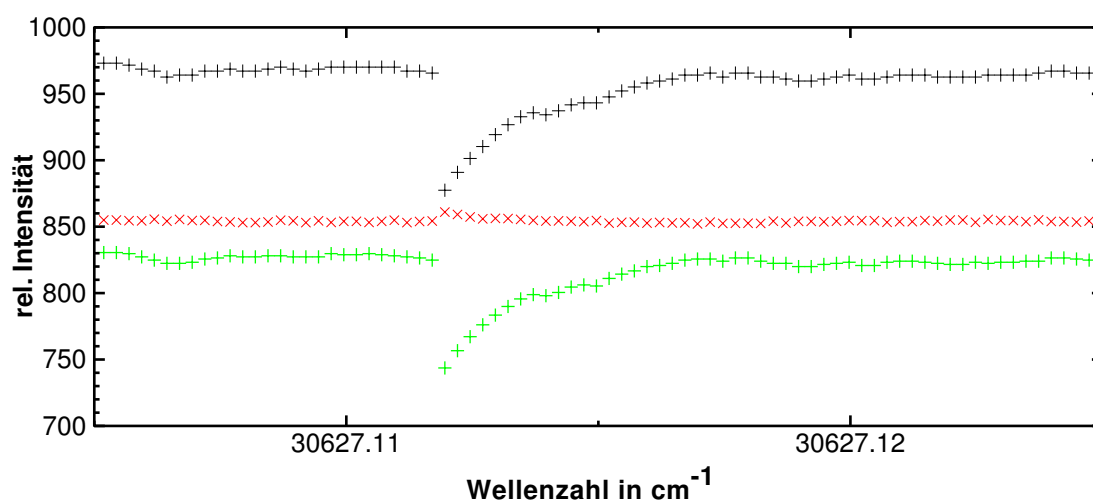


Abbildung 8.2.: Teilvergrößerung von Abbildung 8.1. Der Intensitätseinbruch bei einem Rucksprung des Piezos im Ring kann im normierte Signal nahezu vollständig kompensiert werden.

und des Referenzsignals ein normiertes Signal, in dem Schwankungen der Laserintensität weitgehend kompensiert sind (Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2). Aus den Signal- und Referenzdaten wird das normierte Signal durch Quotientenbildung errechnet. Zusätzlich wird der Wert mit einem Faktor (Standardwert:  $10^6$ ) multipliziert, da für den nächsten Bearbeitungsschritt ganzzahlige Werte benötigt werden. Das normierte Signal wird neben den fünf Signalen aus der Eingabedatei als weitere Datenreihe ausgegeben.

### Frequenzzuordnung

Die so erzeugten Einzeldateien einer Messreihe werden mit dem Programm *Scan-Con32* von Dipl. Phys. T. Haensel der Laserfrequenz zugeordnet [Hae93]. Dazu werden folgende Einzelaufgaben ausgeführt:

1. Bestimmung der Maxima in den Messdaten des primären *FPIs* (s. Abschnitt 6.1.1 auf Seite 58), mit der Möglichkeit, den zu bearbeitenden Teil der Messung manuell festzulegen, um Bereiche der Messung, in denen Frequenzsprünge der Laser liegen, auszuschließen.
2. Zuordnung relativer Frequenzwerte zu den einzelnen Datenpunkten aller Datenreihen durch lineare Interpolation anhand der Position der *FPI*-Maxima.
3. Zuordnung eines ungefähren absoluten Frequenzwertes für die Datenreihen jeder Einzelmessung anhand der Wavemeteranzeige.
4. Visualisierung der Daten auf der Frequenzachse mit Markierungen bei starken Linien im Spektrum des Jodmoleküls.

5. Verschieben der Datenreihen jeder Einzelmessung um ganzzahlige Vielfache des freien Spektralbereichs des primären *FPIs* bis die relativen Lagen der Absorptionsmaxima des Jodspektrums aller Einzelmessungen übereinstimmen, wobei die Marken des zweiten *FPI* einen zusätzlichen Anhaltspunkt liefern.
6. Ermittlung der Minima in den Jod-Spektren aller Messreihen und Berechnung der Abweichung ihrer Position von den Literaturwerten. Gegebenenfalls Verschiebung aller Datenreihen aller Messreihen um diesen Wert zur absoluten Positionierung im Frequenzraum.
7. Reduktion der Anzahl der Datenpunkte der Einzelmessung, sofern die Messung mit höherer Auflösung als für die weitere Auswertung nötig aufgenommen wurde (Bei der Aufnahme des Übersichtsspektrums wurde die Auflösung auf  $0.001\text{ cm}^{-1}$  reduziert).
8. Abspeichern der Datenreihen mit den zugehörigen Frequenzangaben für jeden Datenpunkt.

Die Daten liegen nach der Frequenzzuordnung wiederum als Ganzzahlwerte im Binärformat vor. Die Frequenzachse ist, da die Referenzdatenreihen mit Licht des Farbstofflasers aufgenommen werden, die der Grundwelle. Die ermittelten Frequenzwerte müssen daher verdoppelt werden, um die tatsächliche Laserfrequenz des UV-Lasers anzugeben.

Die mit der Frequenz des UV-Lasers versehenen normierten Absorptionsspektren einer Messreihe werden zusammengefasst und in einer Datei abgespeichert.

## 8.2. Datenanpassung

An die Spektren einer Messreihe werden Modellfunktionen für die erwartete Absorption angepasst. Dies geschieht im Programm *Abscissa* durch den Levenberg-Marquart-Algorithmus der kleinsten Abweichungsquadrate. Durch die freien Parameter der Modellfunktionen lässt sich die Druckabhängigkeit der Spektren komplett beschreiben.

Systematische Abweichungen der Modellfunktionen von den Messdaten dürfen nicht bestehen. Ist dies der Fall, so muss eine geeignetere Modellfunktion und damit ein verändertes physikalisches Modell gefunden werden.

Die Intensität  $I$  eines nicht zu intensiven Lichtstrahls nach Durchqueren eines Mediums der Länge  $l$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ergibt sich gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu, \nu_0, a, w_g, w_1, \dots)l} \quad . \quad (8.1)$$

Der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient  $\alpha(\nu, \nu_0, a, w_g, w_1, \dots)$  besteht aus den Beiträgen aller im Messbereich liegenden Absorptionslinien.

Gleichung (8.1) gilt, sofern in Gleichung (4.10) auf Seite 39 die Lichtleistung  $P \ll P_s$  ist, d. h. Sättigungseffekte vernachlässigbar sind. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit stets erfüllt. Selbst bei Messungen mit der Maximalleistung des UV-Lasers von 20 mW ist keine Linienverbreiterung durch Sättigung zu beobachten. Bei der in den systematischen Messungen verwendeten Laserleistung von unter 25  $\mu$ W sind merkliche Sättigungseffekte auszuschließen.

Die Frequenzabhängigkeit der Anfangsintensität  $I_0$  in Gleichung (8.1) muss bekannt sein. Für die Auswertung wird dafür ein linearer Ansatz gewählt:

$$I_0(\nu) = m(\nu - \nu_0) + b \quad (8.2)$$

Dieser Ansatz ist nötig, um Änderungen der Untergrundintensität, die trotz des Normierens verbleiben, zu kompensieren. In Abbildung 8.1 ist ein solch lineares Abfallen der Untergrundintensität im normierten Signal zu erkennen.

### Anpassung des rein dopplerverbreiterten Spektrums

Bevor die druckinduzierten Effekte untersucht werden können, muss das ohne Stör gas gemessene Spektrum möglichst genau durch Linienlagen und -intensitäten wiedergegeben werden.

Selbst Spektren scheinbar frei stehender Absorptionslinien zeigen schwache Nebenlinien. Dies erklärt sich durch die Vielzahl möglicher Übergänge bei asymmetrischen Kreiselmolekülen und der Vielzahl überlappender Banden im Bereich der untersuchten mehrfach angeregten Schwingungsniveaus. Zudem können auch Übergänge in hochangeregte Schwingungsniveaus des Tripletzustandes auftreten. Daher muss das rein dopplerverbreiterte Spektrum stets durch mehrere Linien angepasst werden.

Für die Anpassung werden Voigt-Funktionen mit einer auf  $w_1 = 0$  festgelegten Lorentzbreite verwendet. Das Linienprofil ist dann ein reines Gaußprofil. Die nach Tabelle 5.5 zu erwartende Lorentzbreite durch Selbstverbreiterung liegt bei einem maximalen Partialdruck des Formaldehyds von 0.2 mbar bei  $0.0004 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist weniger als 1% der Dopplerbreite, die nach Gleichung (4.14) auf Seite 40 bei  $30\,000 \text{ cm}^{-1}$  und einer Temperatur von 300 K einen Wert von  $0.068 \text{ cm}^{-1}$  hat.

Ein solch geringer Lorentzanteil lässt sich bei der erreichbaren Messgenauigkeit bei Anpassung mit Voigt-Funktionen nicht mehr nachweisen. Eine Anpassung, bei der sowohl die Lorentz- als auch die Gaußbreite variiert wird, ergibt eine starke Korrelation beider Werte mit einem Gaußanteil nahe der berechneten Dopplerbreite. Dies ist auf das verbleibende Rauschen der Messungen zurückzuführen, das eine

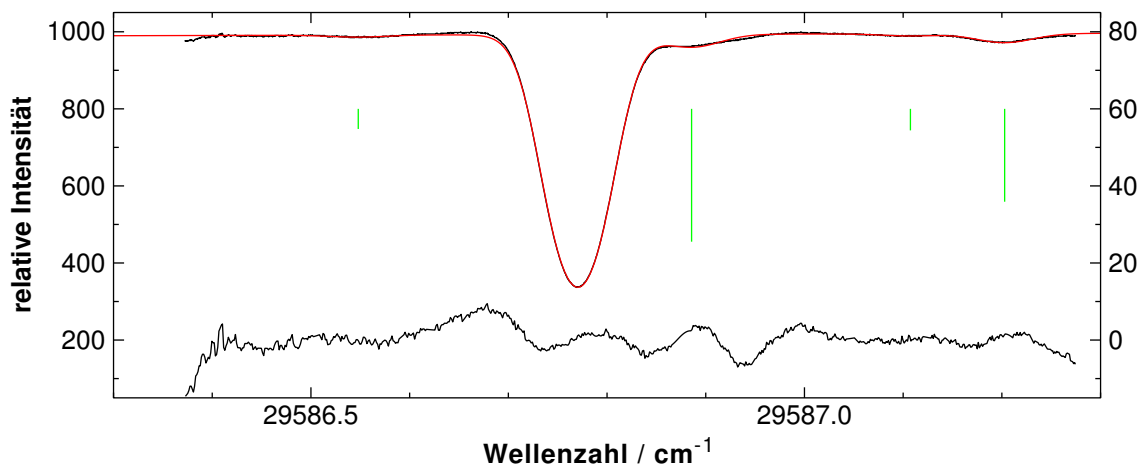


Abbildung 8.3.: Anpassung (rot) des Spektrums (schwarz) um die  $\nu R11_7$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande ohne Fremdgas bei einem Formaldehyddruck von  $60 \mu\text{bar}$  mit vier Voigtprofilen für Nebenlinien (relative Intensität und Linienposition grün markiert). Die Differenz von Messung und Anpassung ist unten (rechte Achse, zehnfach vergrößert) dargestellt. Die systematischen Abweichungen zeigen nichtberücksichtigte schwache Linien.

unabhängige Bestimmung beider Parameter mit der notwendigen Präzision nicht zulässt. Die verwendete Lichtquelle hat prinzipbedingt trotz Normierung größere Intensitätsschwankungen als beispielsweise Diodenlaser, mit denen meist Verbreiterungseffekte im Infraroten untersucht werden.

Das Spektrum wird daher durch mehrere Gaußprofile mit unterschiedlichen Intensitäten und Linienpositionen, jedoch gleicher Linienbreite angepasst. Weitere Parameter der Anpassung sind die Untergrundintensität und die Steigung derselben. Die Anzahl anzupassender Nebenlinien muss empirisch ermittelt werden. Mit der untersuchten starken Linie und deutlich sichtbaren Nebenlinien beginnend, werden aus den Residuen, der Differenz von Signal und Anpassung, die Positionen schwächerer Linien ermittelt. In Abbildung 8.3 ist eine Anpassung mit den vier erkennbaren Nebenlinien dargestellt. Insbesondere um die Hauptlinie sind deutliche Abweichungen zwischen Messung und Anpassung zu erkennen. Mit acht Nebenlinien, wie in Abbildung 8.4, ergibt sich eine deutlich bessere Anpassung. Die derart ermittelten Linienpositionen und -intensitäten können mit Vergleichsmessungen gut reproduziert werden.

### Anpassung der druckverbreiterten Spektren

Mit aus dem nicht druckverbreiterten Spektrum ermittelten Linienintensitäten und -positionen lassen sich druckinduzierte Effekte im Spektrum untersuchen.

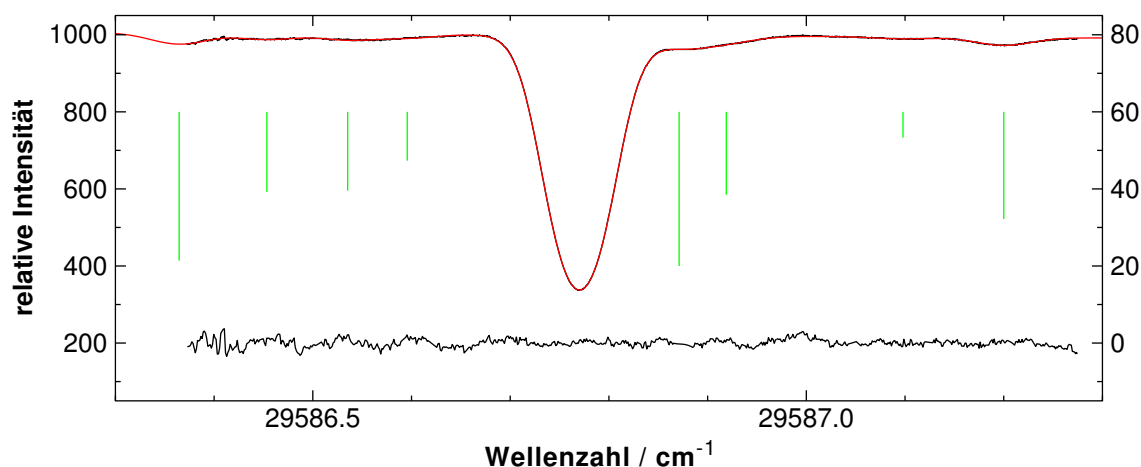


Abbildung 8.4.: Anpassung (rot) des Spektrums (schwarz) um die  $R11_7$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande ohne Fremdgas bei einem Formaldehyddruck von  $60 \mu\text{bar}$  mit acht Voigtprofilen für Nebenlinien (relative Intensität und Linienposition grün markiert). Die Differenz von Messung und Anpassung ist unten (rechte Achse, zehnfach vergrößert) dargestellt.

Werden Voigt-Profile als Modell-Funktionen verwendet, müssen für alle schwachen Nebenlinien, deren Intensitäten unter etwa 10% der der untersuchten Linie liegen, die gleiche Linienverschiebung und -verbreiterung wie für die untersuchte Linie angenommen werden, da diese aufgrund der geringen Intensitäten und der zunehmenden Überlagerung bei höherem Druck nicht unabhängig bestimmt werden können.

Die anzupassenden Parameter sind die Linienpositionen der zu untersuchenden Linie und etwaiger anderer starker Linien, die jeweilige Lorentzbreite  $w_l$  und die Intensität  $a$ . Zudem wird die Untergrundintensität mit den Parametern  $b$  und  $m$  angepasst. Die relativen Lagen der Nebenlinien gegenüber der untersuchten Linie werden wie die relativen Intensitäten fixiert. Die Dopplerbreite  $w_g$  wird entweder auf den theoretischen Wert nach Abschnitt 4.1 auf Seite 40 festgesetzt oder durch Anpassen der Messung ohne Fremdgas bei zu Null festgesetztem Wert von  $w_l$  bestimmt. Beide Vorgehensweisen liefern die gleichen Ergebnisse, wie in Abschnitt 8.3 auf Seite 100 genauer untersucht wird.

Bei einer Anpassung einer Druckmessreihe mit fixierter Dopplerbreite zeigen sich mit dem Druck zunehmende Abweichungen zwischen Messung und bestmöglicher Anpassung. Das spektrale Absorptionsprofil lässt sich nicht durch ein Voigt-Profil mit konstanter Gaußbreite für alle Fremdgasdrücke wiedergeben (Abbildung 8.5).

Werden in einer Anpassung die Gauß- und die Lorentzbreite variiert, so ergibt sich



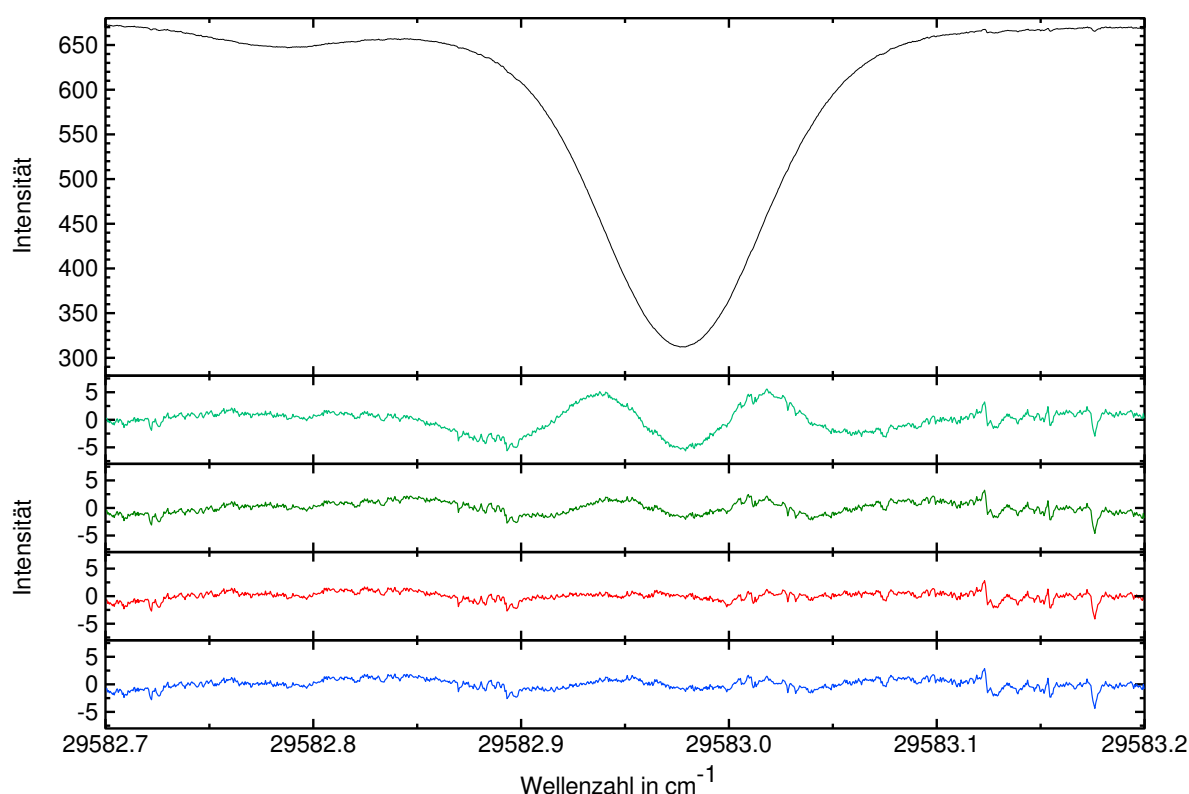


Abbildung 8.5.: Spektrum und Differenz von bester Anpassung und Messung mit verschiedenen Modell-Funktionen der  $'R11_7$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande bei Verbreiterung mit 202.4 mbar Argon. Modell-Funktionen von oben nach unten: Voigt-Profil mit fester Dopplerbreite (blaugrün), Voigt-Profil mit freier Dopplerbreite (grün), Rautian-Profil mit fester Dopplerbreite (rot), Galatry-Profil mit fester Dopplerbreite (blau).

eine druckproportionale Abnahme der Dopplerbreite. Es wird also eine Druckeinkengung beobachtet. Dies zeigt Abbildung 8.6 für die Verbreiterung der  $'R13_7$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande durch Neon.

Modellfunktionen, die diesen Effekt berücksichtigen, sind die Rautian-Funktion für den Grenzfall starker Stöße und die Galatry-Funktion bei schwachen Stößen (s. Abschnitt 4.2 auf Seite 45). Die Abweichungen zwischen Anpassungen mit den beiden Funktionen, wobei die Linieneinkengung als weiterer freier Parameter angepasst wird, und der Messung in Abbildung 8.5 zeigen eine deutlich geringere systematische Abweichung. Beide Abweichungen sind nahezu identisch. Die Linienbreiten liegen dabei stets zwischen denen der Voigt-Profile mit fester und freier Dopplerbreite. Bei der Rautian-Funktion liegt sie etwas über der der Galatry-Funktion (s. Abschnitt 8.3 auf Seite 99).

Die Rautian-Funktion ist für die Auswertung der vorliegenden Messreihen besser

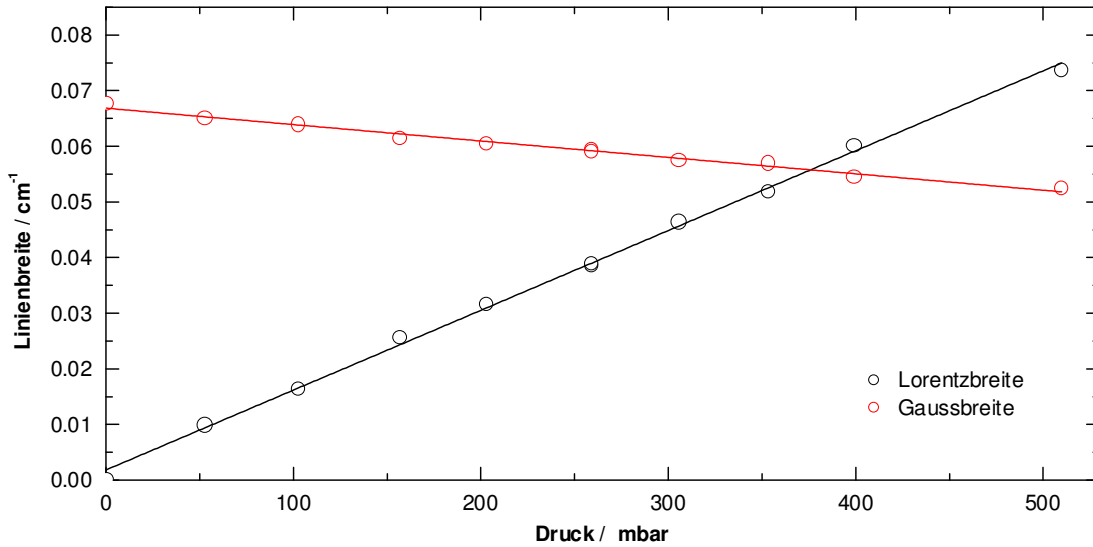


Abbildung 8.6.: Gauß- (rot) und Lorentzbreite (schwarz) bei Anpassung der  ${}^{\prime}R\,13_7$ -Linie der  $2^1_0\,4^1_0$ -Bande bei Verbreiterung mit Krypton.

geeignet, da vor allem bei der Wechselwirkung mit Edelgasmolekülen die Stöße so stark sind, dass keine zuverlässigen Stoßauswahlregeln existieren (vgl. Abschnitt 5.5 auf Seite 54); die Stöße sind also so stark, dass die Teilchenbahnen beim Stoßvorgang stark verändert werden. Der Grenzfall harter Stöße ist hinreichend erfüllt.

Frei stehende Linien werden daher mit einem Rautian-Profil angepasst. Zusätzlich zu den bei der Anpassung mit dem Voigt-Profil variierten Parametern wird der Linienparameter  $z$  angepasst. Der Parameter  $z$  wird in der Rautian-Funktion und der Galatry-Funktion verwendet und hängt vom Einengungsparameter  $\beta$  ab [Val01, Gl. 100].

$$z = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\beta}{w_g} \quad (8.3)$$

Liegt die zu untersuchende Linie zu nah an einer oder mehreren von ähnlicher oder größerer Intensität, so kann die Linieneinengung nicht mehr bestimmt werden. Bei der Anpassung steigt der Einengungsparameter überproportional mit dem Druck. Entsprechend vergrößert sich auch die Linienbreite. Daher müssen in einem solchen Fall die einzelnen Absorptionslinien trotz des oben erwähnten systematischen Fehlers durch ein Voigt-Profil mit fester Gaußbreite modelliert werden.

Für die Auswertung einer Messreihe bietet sich die Verwendung so genannter *Recipes* an. Dies sind *Perl*-ähnliche Scripte, mit denen das Programm *Abscissa* gesteuert werden kann. Hierdurch wird die Anpassung stets über den gleichen Frequenzbe-

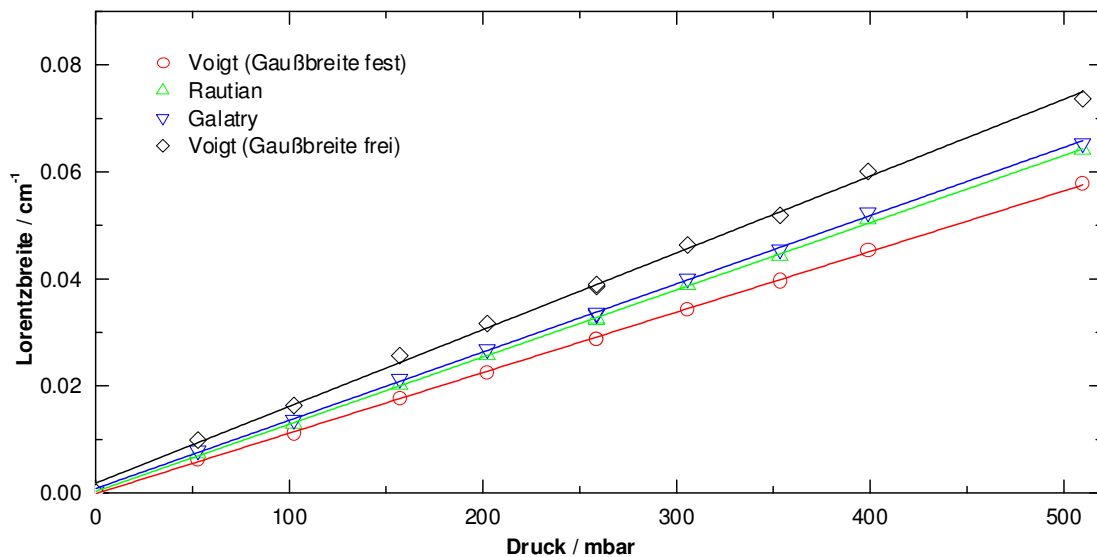


Abbildung 8.7.: Druckabhängigkeit der angepassten Linienbreiten mit verschiedenen Modellfunktionen für die mit Krypton verbreiterte  $^{137}\text{R}$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande.

reich durchgeführt. Zudem kann die Anpassung einer ganzen Messreihe ohne Benutzereingriff stattfinden.

Die aus der Anpassung gewonnenen Linienparameter einer Messserie werden in der Tabellenkalkulation *Mesa* den in der Zelle herrschenden Drücken zugeordnet und wiederum als neue Datenreihen dem Programm *Abcissa* übergeben. Dort werden sie über dem Druck in der Zelle aufgetragen. Die Druckabhängigkeit der homogenen Linienbreite, der Linienposition und gegebenenfalls des Einengungsparameters werden durch lineare Anpassung ermittelt.

Die Ergebnisse sind der Verbreiterungskoeffizient  $\gamma$ , der Verschiebungskoeffizient  $\delta$  und die Druckabhängigkeit  $\Delta z$  des Linienparameters  $z$ , die mittels Gleichung (8.3) in den Einengungskoeffizienten  $\eta$  umgerechnet wird.

### 8.3. Vergleich von Rautian-, Galatry- und Voigtprofil

Bei der Bestimmung der Druckabhängigkeit der Linienparameter mit den die Dicke-Einengung berücksichtigenden Rautian- und Galatry-Funktionen und der Voigt-Funktion mit konstanter und freier Gaußbreite ergeben sich deutlich verschiedene Verbreiterungsparameter.

Für die Verbreiterung der  $^{137}\text{R}$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande durch Krypton sind die

Tabelle 8.1.: Dopplerbreite, Verbreiterungs- und Einengungskoeffizienten bei Anpassung mit verschiedenen Modell-Funktionen für die  $^7R\,13_7$ -Linie der  $2^1_0\,4^1_0$ -Bande durch Krypton.

Modell- funktion	$w_g$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma w_g$ ( $\frac{10^{-1}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}$ )	$\gamma$ ( $\frac{10^{-1}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}$ )	$\delta$ ( $\frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}$ )	$\eta$ ( $\frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}$ )
Voigt	0.06785	(fixiert)	1.132(14)	-4.1(2)	—
Voigt	0.0669(4)	-0.299(13)	1.45(2)	-4.1(2)	—
Rautian	0.06785	(fixiert)	1.26(2)	-4.0(2)	27(2)
Galatry	0.06785	(fixiert)	1.28(2)	-4.0(2)	37(3)

ermittelten Linienbreiten in Abbildung 8.7 dargestellt und in Tabelle 8.1 zusammenge stellt. Der Verbreiterungskoeffizient für das Rautian-Profil übersteigt den für das Voigt-Profil bei fester Dopplerbreite um etwa die Hälfte der für Krypton ermittelten Dicke-Einengung. Die Anpassung für das Galatry-Profil ergibt eine geringfügig größere Verbreiterung, die für das Voigt-Profil bei freier Dopplerbreite den größten Wert der vier Modelle.

Die Linieneinengung bei Anpassung mit einem Galatry-Profil ist, wie in Abbildung 8.8 dargestellt ist, größer als die für das Rautian-Profil. Dies erklärt die mit dieser Modellfunktion ermittelte gegenüber der Rautian-Funktion größere Linienverbreiterung.

Die Linienverschiebung ist bei den vier verwendeten Modellfunktionen innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

### Einfluss der Dopplerbreite auf die Linienparameter

Beim Anpassen der nicht druckverbreiterten Spektren ergibt sich eine Dopplerbreite, die geringfügig vom theoretisch vorhergesagten Wert abweichen kann. Um die Folgen einer solchen Abweichung auf die Bestimmung der Linienparameter zu bestimmen, wird die Druckverbreiterung der  $^7R\,13_7$ -Linie der  $2^1_0\,4^1_0$ -Bande durch Krypton mit drei verschiedenen Dopplerbreiten angepasst. Die Breiten sind die angepasste Breite ( $w_g = 0.06785\text{ cm}^{-1}$ ) sowie eine um  $0.001\text{ cm}^{-1}$  geringere und größere Breite. Die theoretisch zu erwartende Linienbreite bei  $29\,582.978\text{ cm}^{-1}$  beträgt  $0.06700\text{ cm}^{-1}$ . Die Ergebnisse aller drei Anpassungen in Tabelle 8.2 stimmen im Rahmen der Messunsicherheit dabei stets überein. Die unterschiedlichen Dopplerbreiten bewirken eine Parallelverschiebung der Linienbreite und -einengung bei Auftragung über dem Zelldruck (Abbildung 8.9), die Steigung der Ausgleichsgeraden, die die jeweiligen Linienparameter darstellt, bleibt konstant.

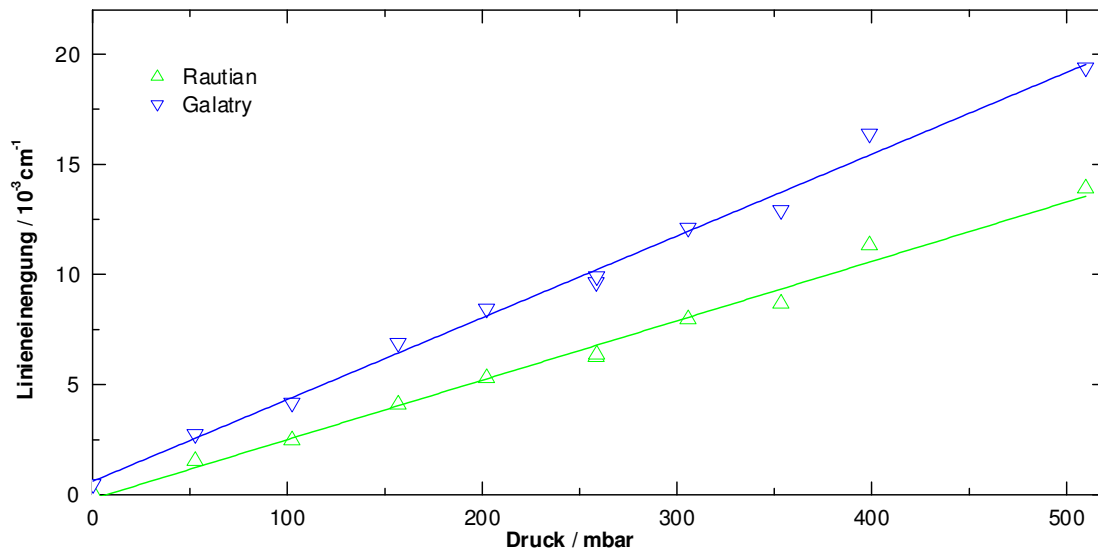


Abbildung 8.8.: Druckabhängigkeit der angepassten Linieneinengung mit Rautian- (grün) und Galatryfunktion (blau) für die mit Argon verbreiterte  ${}^1R_{137}$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande.

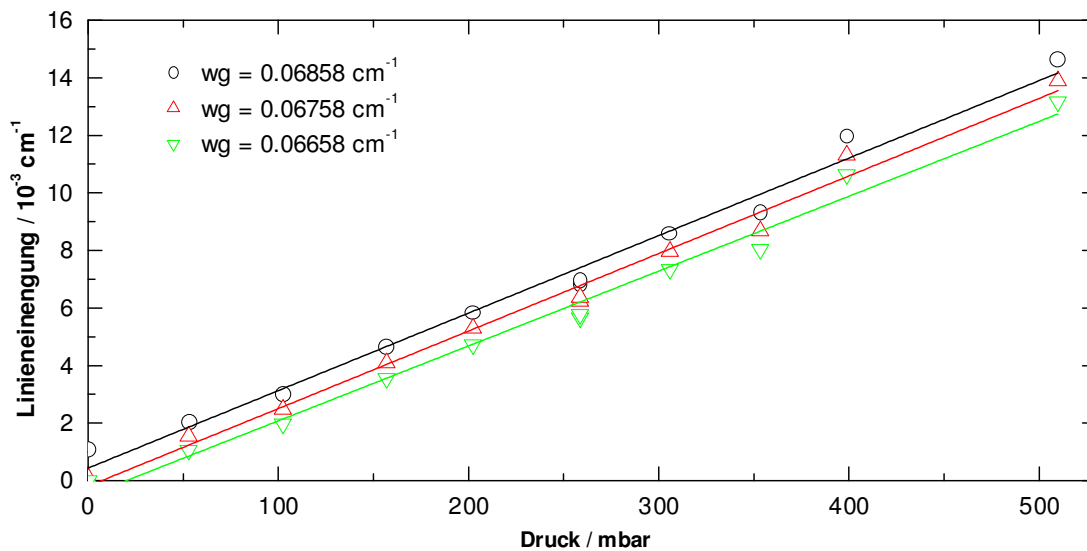


Abbildung 8.9.: Linieneinengung durch Krypton für drei verschiedene Dopplerbreiten der  ${}^1R_{137}$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande.

Tabelle 8.2.: Verbreiterungs-, Verschiebungs- und Einengungskoeffizienten für die  $^1R13_7$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande mit Krypton als Fremdgas bei Anpassung mit verschiedenen Dopplerbreiten.

$w_g$	$\gamma$	$\delta$	$\eta$
$(\text{cm}^{-1})$	$\left(\frac{10^{-1}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$	$\left(\frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$	$\left(\frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$
0.066846	1.26(2)	-4.0(3)	24 (2)
0.067846	1.28(2)	-3.9(3)	27 (3)
0.068846	1.26(2)	-3.9(3)	26 (2)

## 8.4. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Um die Genauigkeit der Ergebnisse für die Linienparameter genauer zu bestimmen, werden drei verschiedene Messreihen einer Linie von zwei verschiedenen Messtagen mit den gleichen relativen Linienlagen und Linienintensitäten für Untergrundlinien angepasst. Die drei Messungen überdecken den Bereich um die  $^1Q7_3$ -Linie bei  $30696.837 \text{ cm}^{-1}$ . Das Störgas ist Xenon.

Die Ergebnisse aller drei Messungen in Tabelle 8.3 stimmen für die Linienverbreiterung und Linienverschiebung innerhalb der statistischen Unsicherheit der Ergebnisse überein. Bei der Linieneinengung zeigen sich stärkere Abweichungen. Dies ist auf zu großes Intensitätsrauschen bei einer der Messreihen, die bei Drücken über 300 mbar eine deutlich geringere Einengung als die beiden anderen ergibt, zurückzuführen. Dabei wächst die ermittelte Einengung nicht mehr proportional mit dem Druck. Wird für diese Messreihe nur der Bereich bis 300 mbar angepasst, so stimmen die Ergebnisse auch für die Einengung überein.

Für die Bestimmung des gegenüber der Linienverbreiterung kleinen Effekts der Linieneinengung ist ein geringes Intensitätsrauschen unerlässlich. Bei einigen Messreihen ist ein Restrauschen durch Instabilität des Farbstofflasers nicht zu verhindern gewesen. Zeigen sich bei größeren Drücken Abweichungen vom druckproportionalen Abhängigkeit, so muss der Anpassungsbereich eingeschränkt werden.

## 8.5. Messfehler

Zur Bestimmung des Gesamtfehlers der Linienparameter sind folgende Beiträge zu berücksichtigen:

- Statistischer Fehler bei der Linearisierung der Einzelmessungen
- Systematischer Fehler bei der Frequenzzuordnung der Einzelmessungen

Tabelle 8.3.: Vergleich der Linienparameter für die  $rQ7_3$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande mit Xenon als Fremdgas.

Messung	$\delta$ $\left( \frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\gamma$ $\left( \frac{10^{-1}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\eta$ $\left( \frac{10^{-3}\text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$
1	-3.25(15)	1.59(3)	54(4)
2	-3.2(7)	1.569(6)	48(3)
3	-3.6(3)	1.58(3)	40(5)
3 ( $p \leq 300$ mbar)	-2.8(4)	1.59(4)	47(4)

- Statistischer Fehler bei der Bestimmung der Linienparameter der Einzelmessungen
- Systematischer Fehler bei der Bestimmung der Linienparameter der Einzelmessungen
- Statistischer Fehler bei der Anpassung der Koeffizienten der Messreihen
- Statistischer Fehler bei der Druckbestimmung
- Systematischer Fehler bei der Druckbestimmung

#### Statistischer Fehler bei der Linearisierung der Einzelmessungen

Bei der Linearisierung der Messdaten produziert das Programm *ScanCon32* eine Ausgabedatei, die die Position der gefundenen *FPI*-Maxima im Ursprungsdatensatz angibt. Darin findet sich keine systematische Abweichung der gefundenen Maxima um mehr als einen Datenpunkt. Damit liegt der Fehler der Position jedes einzelnen Datenpunktes in den ausgewerteten Datensätzen unter  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$ , der Fehler bei der Mittelung über die Breite einer Absorptionslinie (etwa 1000 Messpunkte) liegt daher unter  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Als statistischer Fehler der Einzelmessung trägt er zum statistischen Fehler bei der Bestimmung der Linienparameter der Einzelmessungen bei.

#### Systematischer Fehler bei der Frequenzzuordnung der Einzelmessungen

Dieser Fehler betrifft nur die Bestimmung der Linienverschiebung. Durch die thermische Drift der *FPI*-Markenlagen, die bis zu  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  je Stunde betragen kann [Val01, S. 68], ergibt sich für eine Messreihe von einer Stunde Dauer für die Linienlage im UV eine Unsicherheit von  $0.004 \text{ cm}^{-1}$ . Eine solch große Drift wird jedoch nur ausnahmsweise beobachtet. In den ersten sieben Stunden der zitierten Messung ist keine merkliche Drift zu beobachten. Zudem zeigt sich bei einem Vergleich von drei verschiedenen Messreihen in Abschnitt 8.4 ebenfalls ein deutlich geringerer Fehler,

der nicht über die statistische Unsicherheit bei der Anpassung der Koeffizienten hinausgeht. Somit ist der Maximalfehler  $0.004\text{ cm}^{-1}$ , der tatsächliche Fehler wird nicht größer als  $3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  sein.

### **Statistischer Fehler bei der Bestimmung der Linienparameter der Einzelmessungen**

Die Anpassung der Einzelmessungen mit dem Programm *Abscissa* ergibt neben den Parametern auch ihre statistische Unsicherheit. Hierzu tragen neben dem Fehler bei der Linearisierung das Signalrauschen und Fehler bei der Anpassung des nicht druckverbreiterten Spektrums bei. Die absoluten Fehler für die Verbreiterung, Verschiebung und Einengung liegen bei einem Druck von 300 mbar typischerweise bei  $6 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$  und  $8 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ . Mit zunehmendem Druck erhöht sich auch der Fehler, da die Linien weniger gut getrennt sind.

### **Systematischer Fehler bei der Bestimmung der Linienparameter der Einzelmessungen**

Eine ungenaue Bestimmung der Untergrundintensität durch ungenügend berücksichtigte Nebenlinien, die für sie an die Hauptlinien gekoppelte Druckabhängigkeit und mögliche Interferenzeffekte in der Absorptionszelle beeinflussen direkt die Genauigkeit der Linienparameter. Der Fehler bei der Bestimmung der Linienbreite und der Linienverschiebung ist schätzungsweise 5%, der der Linieneinengung aufgrund der Empfindlichkeit des Effektes 20%.

Mögliche Temperaturschwankungen von  $\pm 1^\circ\text{C}$  bei den Messungen beeinflussen die Linienverbreiterung nach Gleichung (5.1) auf Seite 55 nur um 0.25%. Dieser Fehler ist daher gegenüber den anderen vernachlässigbar. Eine Temperaturabhängigkeit der Verschiebung und Einengung kann nicht genau angegeben werden, sollte jedoch in vergleichbarer Größenordnung und somit auch vernachlässigbar sein.

### **Statistischer Fehler bei der Anpassung Koeffizienten der Messreihen**

Auch bei der Bestimmung der Koeffizienten mit dem Programm *Abscissa* ergeben sich die statistischen Fehler der Anpassung. Dieser Fehler übersteigt den der Einzelmessungen um ein Vielfaches. Dies zeigt, dass die Einzelfehler der Parameter zu gering ermittelt werden. Dieser Fehler beinhaltet auch den statistischen Fehler bei der Druckbestimmung von etwa 0.08%.

Für die Verbreiterungs-, Verschiebungs- und Einengungskoeffizienten findet man typischerweise Fehler um  $4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}/\text{atm}$  und  $3 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ .

### **Statistischer Fehler bei der Druckbestimmung**

Der statistische Fehler der einzelnen Druckmessungen des MKS Baratrons liegt bis zu einem Druck von 500 mbar unter 0.4 mbar. In der linearen Anpassung der Koeffi-



Tabelle 8.4.: Typische Größen der absoluten und relativen Fehler bei der Bestimmung der Koeffizienten.

Koeffizient	absoluter Fehler $\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	relativer Fehler %
Verbreiterung	12	9
Verschiebung	0.6	20
Einengung	8	40

zienten schlägt sich dieser Fehler im statistischen Fehler nieder.

#### **Systematischer Fehler bei der Druckbestimmung**

Die absolute Genauigkeit der MKS Baratröns liegt im Druckbereich von 100 mbar bis 1013 mbar bei maximal 0.09% des gemessenen Wertes. Dieser Fehler wirkt sich direkt auf die Genauigkeit der Koeffizienten aus.

#### **Gesamtfehler**

Die erwarteten Gesamtfehler als Summe der statistischen und systematischen Fehler sind in Tabelle 8.4 zusammengestellt.

## 9. Ergebnisse

Die druckinduzierten Effekte an Absorptionslinien von zwei Schwingungsbanden des  $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{A}^1A_2$ -Systems des Formaldehyds sind für fünf Edelgase, Sauerstoff, Stickstoff und Luft untersucht worden. Zur Anpassung wird für frei stehende Linien das Rautian-Profil verwendet. Bei Linien mit nahen starken Nachbarlinien kann nur mit Voigt-Profilen angepasst werden.

Die in den Tabellen dieses Abschnitts in Klammern angegebenen Fehler beziehen sich auf die letzte Stelle der angegebenen Zahlenwerte und stellen die statistische Unsicherheit bei der linearen Anpassung der Druckabhängigkeit der Linienparameter dar (vgl. Abschnitt 8.5 auf Seite 102).

### 9.1. Linienparameter für Edelgase als Störgas

#### $2^1_0 4^1_0$ -Bande

In dieser Bande wurden zwei frei stehende Linien, die  $rR 117$ -Linie und die  $rR 137$ -Linie, im Wellenlängenbereich des Lasersystems untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf die  $rR 117$ -Linie gelegt, da für diese die einzigen veröffentlichten Literaturwerte für Linienverbreiterung und Linienverschiebung für den angeregten Singulettzustand [HOL74] zum Vergleich der Ergebnisse vorliegen.

Die Ergebnisse der Linienanpassung sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Exemplarisch sind die Ergebnisse für die  $rR 117$ -Linie in Abbildung 9.1 grafisch dargestellt. Für die  $rR 137$ -Linie lässt sich wegen der geringen Einengung für Helium kein verlässlicher Wert ermitteln.

Die Linienverbreiterung wächst mit der Masse des störenden Edelgases, wie es aufgrund der zunehmenden Polarisierbarkeit der Edelgase zu erwarten ist. Eine Ausnahme ist jedoch die gegenüber dem Helium geringere Verbreiterung des Neons bei beiden Linien. Ein solches Verhalten wird auch im Acetylen beobachtet [VZ01]. Dies wird mit der abweichenden elektronischen Struktur des Heliums erklärt, dessen äußerstes ein s- statt eines p-Orbitals bei den anderen Edelgasen ist. Hierdurch kann das Atom dem Molekül näher kommen, bevor eine abstoßende Wechselwirkung eintritt. Der Stoß ist heftiger, die Verbreiterung größer.

Die Verhältnisse der hier ermittelten Verbreiterungskoeffizienten von Neon, Argon, Krypton und Xenon stimmen gut mit denen von Acetylen [Val01, S. 110] über-

Tabelle 9.1.: Linienparameter in der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande für Edelgase bei Anpassung mit Rautian-Funktionen.

Linie (Position)	Gas	$\gamma$	$\delta$	$\eta$
		$\left( \frac{10^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$
$rR 11_7$ (29 586.77 $\text{cm}^{-1}$ )	Helium	1.20(3)	4.6(6)	7(3)
	Neon	0.93(2)	0.4(2)	11(3)
	Argon	1.27(4)	-3.4(3)	20(4)
	Krypton	1.31(5)	-4.3(6)	31(6)
	Xenon	1.51(7)	-4.6(4)	34(3)
$rR 13_7$ (29 582.98 $\text{cm}^{-1}$ )	Helium	1.26(2)	3.7(6)	—
	Neon	0.94(2)	0.6(2)	10(3)
	Argon	1.30(2)	-3.2(2)	31(6)
	Krypton	1.28(2)	-4.0(2)	27(3)
	Xenon	1.42(3)	-4.9(4)	33(6)

ein. Für Helium zeigt Formaldehyd eine relativ größere Verbreiterung. Der Annäherungseffekt müsste somit hier stärker sein.

Möglicherweise beeinflusst auch die elektronische Struktur des Neons die Verbreiterung. Das äußerste Orbital ist das  $2p$ -Orbital. Das Valenzelektron im angeregten Formaldehyd besetzt das antibindende  $\pi^*$ -Orbital, das durch den  $2p_x(\text{C})$ -Anteil intensiv mit dem Neonorbital wechselwirken kann. Eine Abstoßung tritt eher ein, wodurch der Stoß schwächer und die Verbreiterung geringer wird.

Ein deutlicher Unterschied zwischen Helium und Neon zu den anderen Edelgasen zeigt sich auch bei der Linienverschiebung. Für Helium ist sie deutlich positiv, während sie für Neon nahezu verschwindet.

Eine, wenn auch deutlich geringere, positive Verschiebung für Helium wird auch für andere Moleküle, wie zum Beispiel dem HCl, beobachtet. Für die  $R(3)$ -Linie der ersten Obertonschwingung finden De Rosa *et al.* [RNP<sup>+</sup>00] Verschiebungen von  $1.4 \cdot 10^{-3}$  für  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ . Für Argon geben sie einen Wert von  $-20.1 \cdot 10^{-3}$  an. Die Autoren geben keine Einheiten an, vermutlich handelt es sich um die Einheit  $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ .

Der Einengungsparameter wächst wie erwartet mit der Masse des störenden Moleküls. Er entspricht den berechneten Werten aus Tabelle 5.8 auf Seite 57.

Für einen direkten Vergleich der Verbreiterungskoeffizienten für Argon und Helium mit den von Hindmarsh *et al.* bei 480 K (Tabelle 5.6) für ein Voigt-Profil ermittelten werden für diese beiden Fremdgase auch Anpassungen mit dieser Modellfunktion vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.2 angegeben.

Die Verbreiterung mit Helium ist in beiden Experimenten nahezu gleich, für Ar-

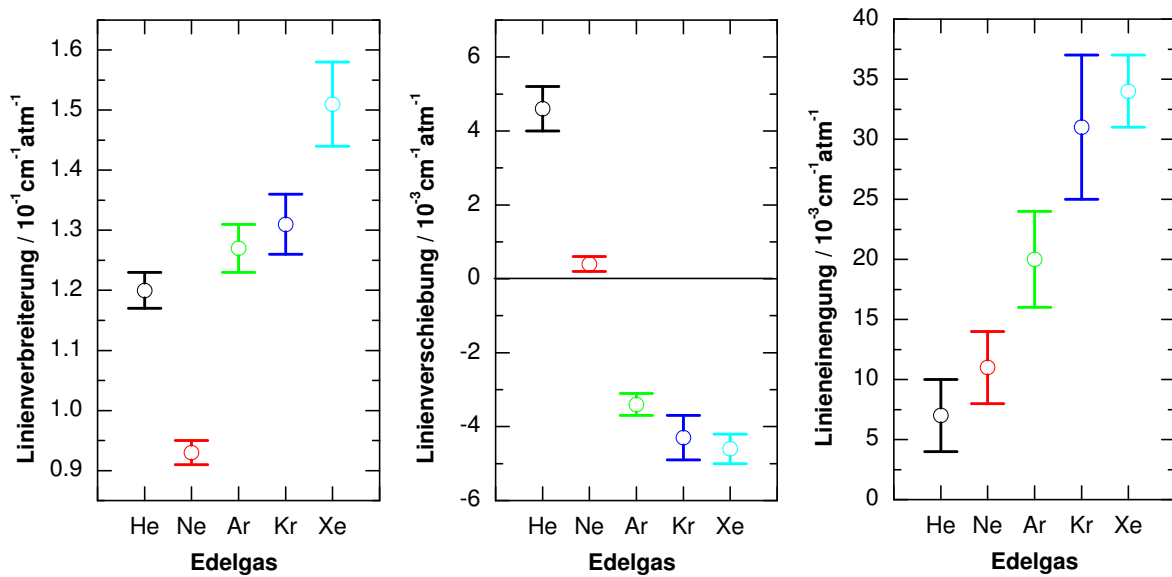


Abbildung 9.1.: Die Druckabhängigkeit der Linienparameter für die  ${}^7R117$ -Linie für die verwendeten Edelgase.

gon liegt der Wert unter dem der Referenz, obwohl dort bei einer Temperatur von 480 K gemessen wurde. Gilt die Extrapolation der Parameter nach Gleichung (5.1), so sind die in dieser Arbeit bestimmten Verbreiterungsparameter deutlich kleiner als die auf eine Temperatur von 300 K umgerechneten Vergleichswerte.

Eine mögliche Erklärung der Diskrepanz liegt darin, dass Hindmarsh *et al.* bei der Kurvenanpassung nicht die leicht blauverschobene, schwache Linie (vgl. Abbildung 8.4) berücksichtigt haben. Dies führt zu einer scheinbaren Linienverbreiterung, die bei zunehmendem Druck stetig mehr Einfluss auf die Halbwertsbreite der

Tabelle 9.2.: Druckabhängigkeit der Linienparameter der  ${}^7R117$ -Linie der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande für Anpassung mit einer Voigt-Funktion.

Gas	diese Arbeit		Hindmarsh <i>et al.</i> <sup>a</sup>	
	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$
	$\left( \frac{10^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\left( \frac{10^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$
Helium	1.184(16)	5.0(2)	1.18(3)	1.4(1.4)
Argon	1.24(2)	-3.1(2)	1.404(15)	-0.6(1.8)

<sup>a</sup>bei  $T = 480$  K ermittelt, [HOL74]

Tabelle 9.3.: Linienparameter in der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande für Edelgase bei Anpassung mit Rautian-Funktionen.

Linie (Position)	Gas	$\gamma$ $\left( \frac{10^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\delta$ $\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\eta$ $\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$
$^r Q 7_3$ (30 696.837 $\text{cm}^{-1}$ )	Helium	1.29(2)	4.7(3)	2(3)
	Neon	1.04(2)	0.3(2)	15(2)
	Argon	1.55(2)	-2.6(2)	29(3)
	Krypton	1.49(3)	-2.9(6)	43(4)
	Xenon	1.58(3)	-3.2(4)	49(4)
$^r Q 13_5$ (30 696.238 $\text{cm}^{-1}$ )	Helium	1.24(2)	4.3(4)	1(3)
	Neon	0.98(2)	-0.6(2)	17(2)
	Argon	1.35(3)	-4.2(2)	22(2)
	Krypton	1.35(2)	-3.9(4)	32(3)
	Xenon	1.45(5)	-4.1(8)	37(7)
$^p P 15_{1u}$ (30 587.252 $\text{cm}^{-1}$ )	Helium	1.27(5)	4.7(3)	7(3)
	Neon	1.05(2)	0.1(3)	20(2)
	Argon	1.48(3)	-5.0(2)	28(4)
	Krypton	1.35(3)	-5.2(2)	30(3)
	Xenon	1.42(6)	-4.6(9)	26(4)

Hauptlinie gewinnt.

Die beobachtete Linienverschiebung entspricht qualitativ der von Hindmarsh *et al.* ermittelten insofern, als dass die Verschiebung für Helium als Störgas positives und für Argon negatives Vorzeichen hat. Quantitativ allerdings übersteigt sie die Vergleichswerte um nahezu das Vierfache für Helium und das Fünffache für Argon. Sie liegt für Helium nahe bei dem Wert für die zweite in der Referenz untersuchten Linie, der  $^p P 11_7$ -Linie in der  $4^3_0$ -Bande. Angesichts der unbekannten Temperaturabhängigkeit der Verschiebung und der großen in der Referenz angegebenen Fehler scheint jedoch die Übereinstimmung akzeptabel, zumal ebenso wie für die Verbreiterung auch für die Verschiebung der Einfluss der schwachen Nebenlinien von Hindmarsh *et al.* nicht berücksichtigt wurde.

### $2^2_0 4^1_0$ -Bande

Für die drei in der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande untersuchten Linien sind die Ergebnisse in Tabelle 9.3 zusammengestellt. Für diese Bande liegen keine Referenzwerte vor. Es zeigen sich jedoch die gleichen Abhängigkeiten vom Edelgas wie in der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande.

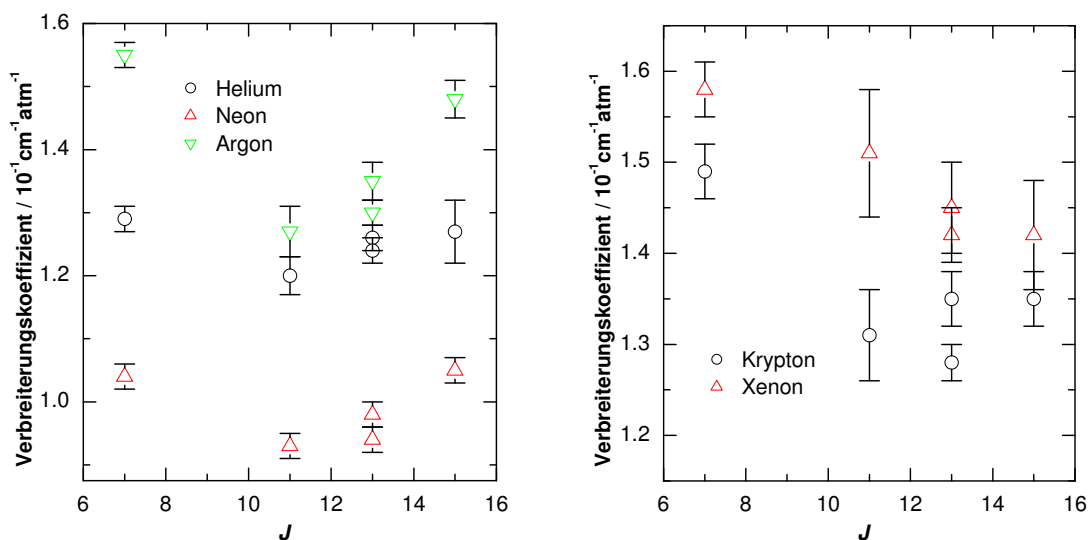


Abbildung 9.2.:  $J$ -Quantenzahlabhängigkeit der Linienverbreiterungskoeffizienten für Edelgase.

### Quantenzahlabhängigkeit der Linienparameter

In der grafischen Darstellung der Verbreiterungskoeffizienten aller fünf untersuchten Linien über der Quantenzahl  $J$  in Abbildung 9.2 zeigen sich keine Unterschiede zwischen den beiden Banden. Alle untersuchten Linien liegen im mittleren  $J$ -Bereich, daher ist keine deutliche Quantenzahlabhängigkeit zu erwarten. Für Xenon zeigt sich allerdings eine Tendenz zu kleineren Werten bei wachsendem  $J$ .

In der Darstellung der Verbreiterungskoeffizienten über der Quantenzahl  $K$  in Abbildung 9.3 zeigt sich eine Abnahme mit wachsendem  $K$  für Helium, Neon und Argon. Ob dieser unerwartete Effekt tatsächlich vorhanden ist oder nur einen zufälligen Schwankung innerhalb des Messfehlers vorliegt, muss durch weitere Messungen oder theoretische Untersuchungen geklärt werden.

Bei der Linienverschiebung zeigt sich in der grafischen Darstellung in Abbildung 9.4 und Abbildung 9.5 für Helium und Neon keine erkennbare Quantenzahlabhängigkeit. Für Argon, Krypton und Xenon steigt die Rotverschiebung mit der Hauptrotationsquantenzahl  $J$ . Eine Abhängigkeit von  $K$  ist nicht zu erkennen. Es lassen sich keine Unterschiede zwischen beiden Schwingungsbanden erkennen.

Aufgrund der großen Messunsicherheit bei der Bestimmung der Einengungskoeffizienten ist es nicht möglich, in der grafischen Darstellung in Abbildung 9.6 und Abbildung 9.7 eine Quantenzahlabhängigkeit für Helium, Neon und Argon zu finden. Bei den schweren Edelgasen Krypton und Xenon scheint eine Abnahme der Einengung mit wachsendem  $J$  erkennbar zu sein. Allerdings müsste dies auch hier

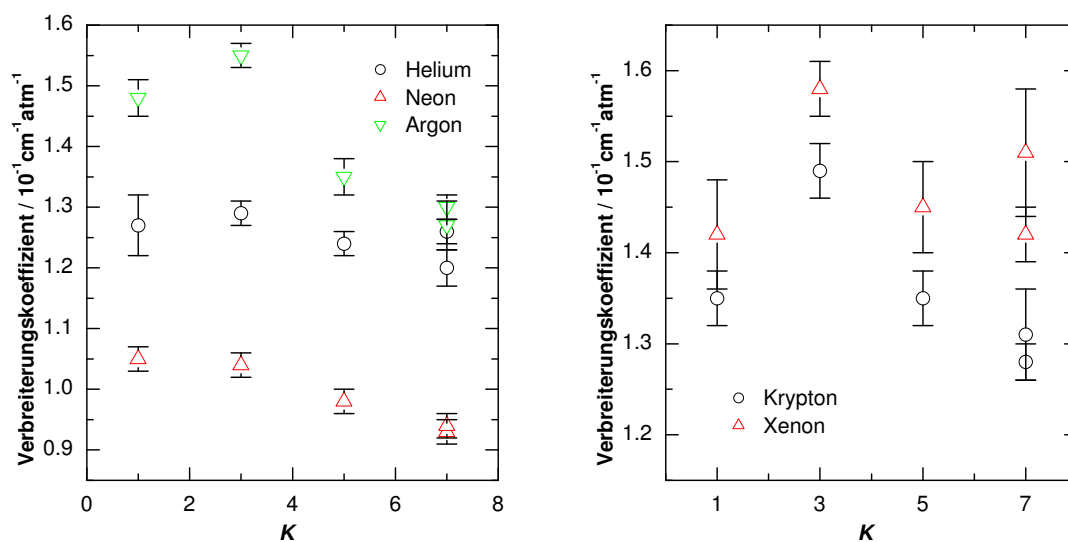


Abbildung 9.3.:  $K$ -Quantenzahlabhängigkeit der Linienverbreiterungskoeffizienten für Edelgase.

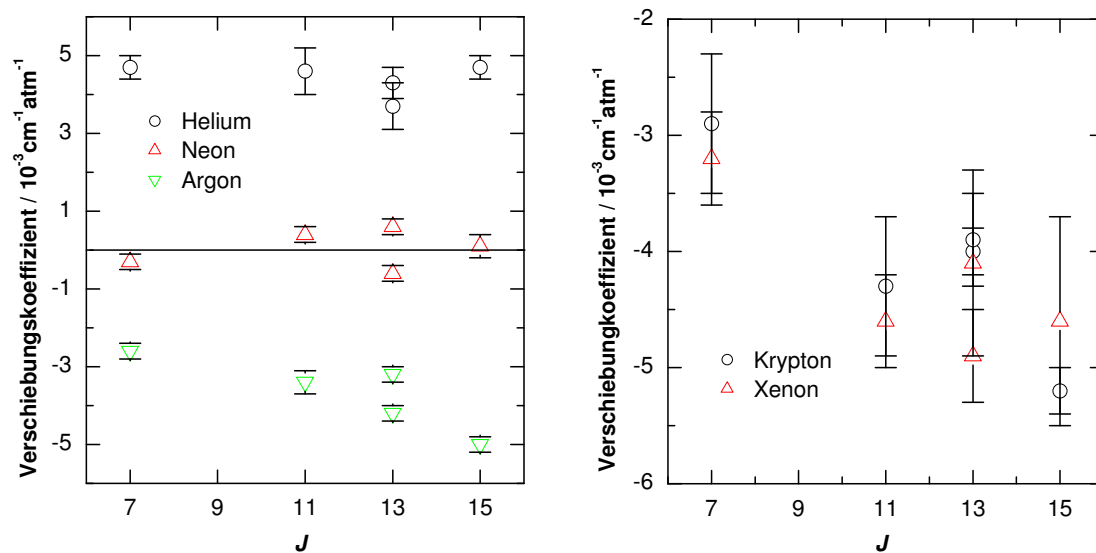


Abbildung 9.4.:  $J$ -Quantenzahlabhängigkeit der Linienverschiebungskoeffizienten für Edelgase.

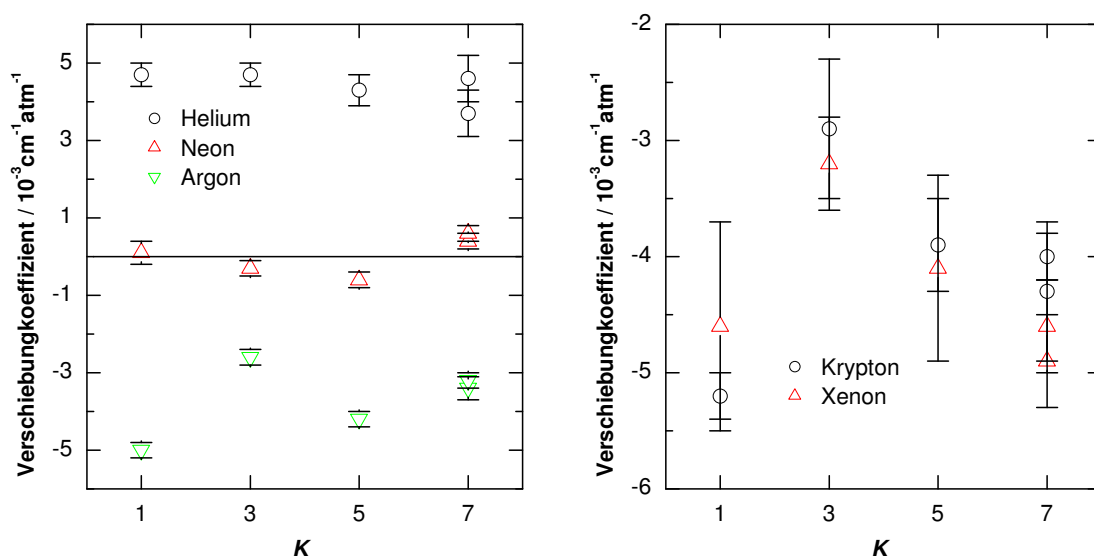


Abbildung 9.5.: K-Quantenzahlabhängigkeit der Linienverschiebungskoeffizienten für Edelgase.

durch weitere Messungen sichergestellt werden.

Eine Abnahme der Einengung für die schweren Edelgase (Argon, Krypton und Xenon) wird auch im Acetylen beobachtet [Val01]. Eine Erklärung dieses Effektes ist eine Abhängigkeit des Stoßquerschnittes von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner.

## 9.2. Linienparameter für zweiatomige Moleküle als Störgas

### $2^1_0 4^1_0$ -Bande

Wie für die Edelgase, so werden auch für Sauerstoff, Stickstoff und Luft die Linienparameter für die zwei frei stehenden Linien  $rR117$  und  $rR137$  untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.4 zusammengestellt. Sie stimmen für Luft mit dem gemäß der atmosphärischen Mischung im Verhältnis 8:2 gewichteten Mittel von Stickstoff und Sauerstoff, wie zu erwarten ist, stets überein.

### $2^2_0 4^1_0$ -Bande

Mit Sauerstoff, Stickstoff und Luft werden die gleichen Linien wie mit den Edelgasen untersucht. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 9.5 angegeben. Die Ergebnisse für Luft sind meist mit dem gewichteten Mittelwert derjenigen von Stickstoff und Sauerstoff in Übereinstimmung. Lediglich für die Linienverschiebung der



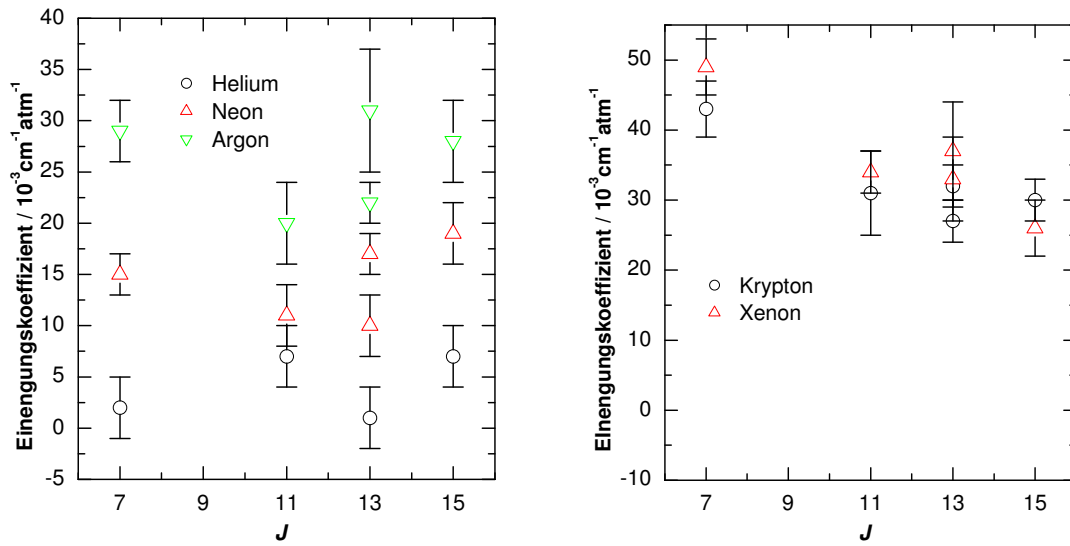


Abbildung 9.6.:  $J$ -Quantenzahlabhängigkeit der Linieneinengungskoeffizienten für Edelgase.

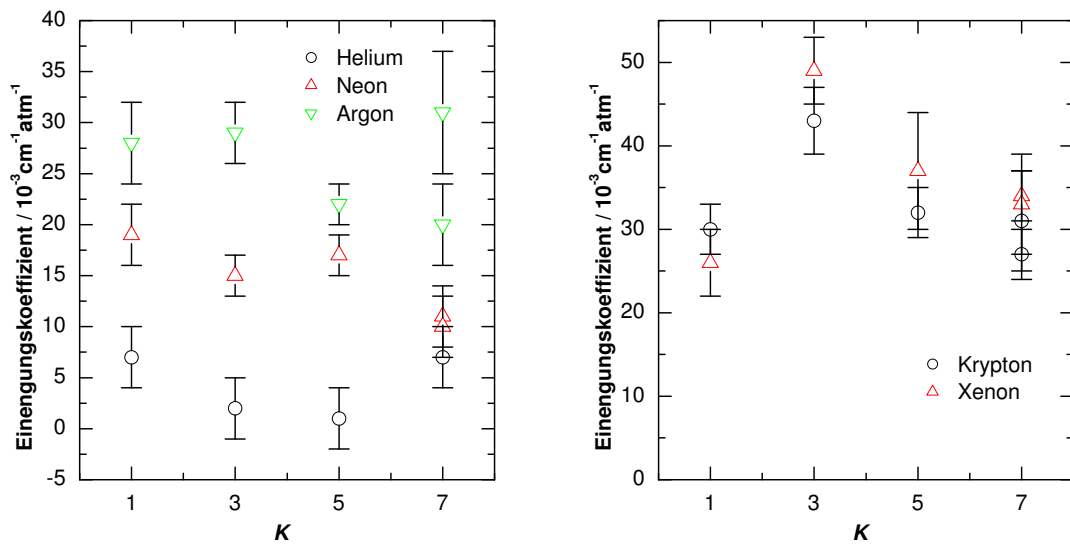


Abbildung 9.7.:  $K$ -Quantenzahlabhängigkeit der Linieneinengungskoeffizienten für Edelgase.

Tabelle 9.4.: Linienparameter in der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande bei Verbreiterung mit zweiatomigen, homonuklearen Gasen.

Linie (Position)	Gas	$\gamma$	$\delta$	$\eta$
		$\left( \frac{10^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$
$rR 11_7$ (29 586.77 $\text{cm}^{-1}$ )	Sauerstoff	1.75(3)	-2.2(6)	34(4)
	Stickstoff	1.89(9)	-1.5(2)	43(5)
	Luft	1.87(4)	-1.5(3)	42(4)
$rR 13_7$ (29 582.98 $\text{cm}^{-1}$ )	Sauerstoff	1.77(6)	-2.3(6)	29(4)
	Stickstoff	2.02(4)	-1.1(5)	39(6)
	Luft	1.99(3)	-1.4(6)	33(3)

$^pP 15_1u$ -Linie zeigt sich eine deutliche Abweichung. Dies kann an der thermischen Drift des primären  $FPI$ s liegen, die in Ausnahmefällen bis zu  $0.002 \text{ cm}^{-1}/\text{h}$  betragen kann, wie in Abschnitt 8.5 auf Seite 102 genauer erläutert wird.

Auch bei der Wechselwirkung des Moleküls mit zweiatomigen Molekülen lässt sich innerhalb der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Schwingungsbande erkennen. Die Verbreiterung, dargestellt in Abbildung 9.8, sinkt mit wachsendem  $J$ . Bei der Linienverschiebung in Abbildung 9.9 scheint wie bei den Edelgasen die Rotverschiebung mit  $J$  zuzunehmen.

Im Gegensatz zur  $^pQ 3_1$ -Linie der  $\nu_4$ -Bande des Grundzustandes bei  $1\,159.47176 \text{ cm}^{-1}$ , wo das Verhältnis der Verbreiterungskoeffizienten von Sauerstoff und Stickstoff 9:14 ist [NDR87], stimmen die hier ermittelten Koeffizienten für den angeregten Zustand bei beiden Gasen nahezu überein. Dieser Unterschied erklärt sich durch die unterschiedliche Wechselwirkung des äußeren  $n$ -Orbitals des Grundzustandes mit dem  $\pi^*$ -Orbital des Sauerstoffmoleküls und dem  $\sigma$ -Orbital des Stickstoffmoleküls gegenüber der des  $\pi^*$ -Orbitals im angeregten Zustand.

Die Linieneinengung in der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande liegt über den berechneten Werten nach Tabelle 5.8 auf Seite 57. Für die  $2^2_0 4^1_0$ -Bande liegt sie bei der  $^rQ 7_3$ -Linie über den berechneten Werten, für die anderen Linien stimmt sie überein. Eine Quantenzahl-abhängigkeit kann in Abbildung 9.10 nicht eindeutig erkannt werden. Allerdings ist eine Abnahme mit  $J$  wie bei den schweren Edelgasen mit den Ergebnissen im Einklang.

### Quantenzahlabhängigkeit der Linienparameter

Für die Detektion und den quantitativen Nachweis von Formaldehyd in Luft von Atmosphärendruck ist die Linienverbreiterung darin von besonderem Interesse. Das Verhalten der Linienbreite in Abhängigkeit von der Hauptrotationsquantenzahl  $J$

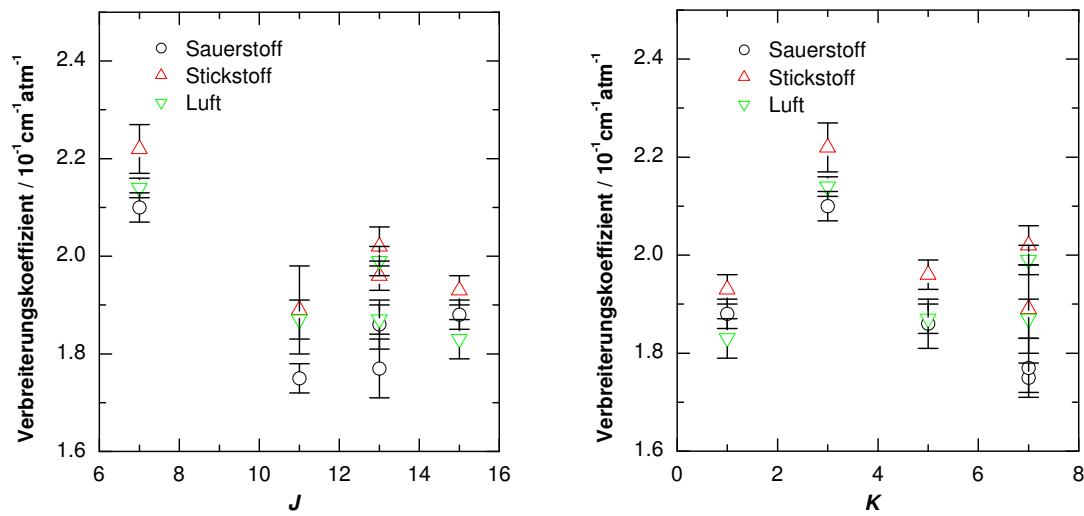


Abbildung 9.8.: Quantenzahlabhängigkeit der Linienverbreiterungskoeffizienten für Sauerstoff, Stickstoff und Luft.

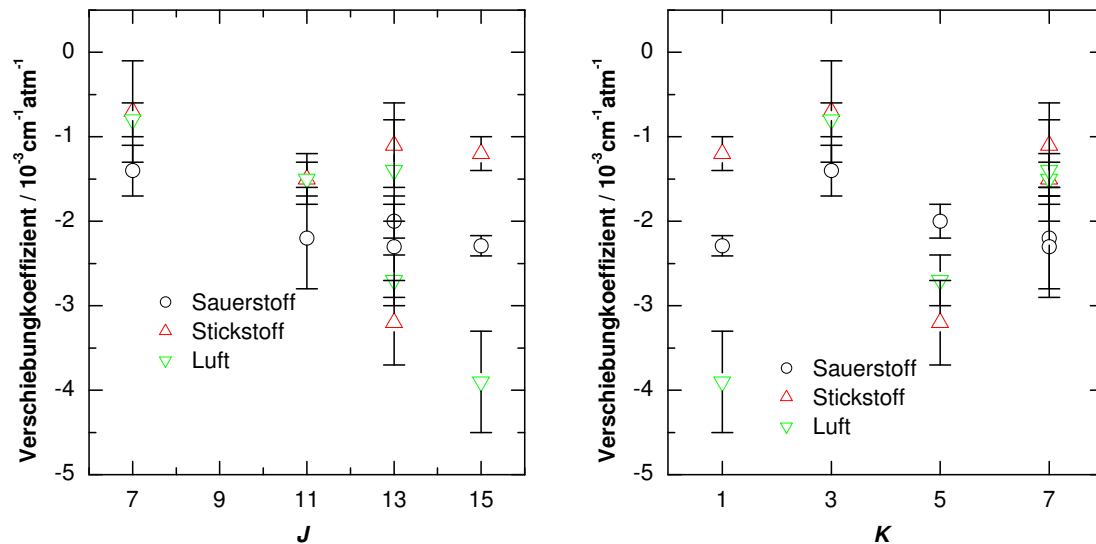


Abbildung 9.9.: Quantenzahlabhängigkeit der Linienverschiebungskoeffizienten für Sauerstoff, Stickstoff und Luft.

Tabelle 9.5.: Linienparameter in der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen als Störgas.

Linie (Position)	Gas	$\gamma$ $\left( \frac{10^{-1} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\delta$ $\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$	$\eta$ $\left( \frac{10^{-3} \text{cm}^{-1}}{\text{atm}} \right)$
$rQ 7_3$ (30 696.837 $\text{cm}^{-1}$ )	Sauerstoff	2.10(3)	-1.4(3)	34(2)
	Stickstoff	2.22(5)	-0.7(6)	35(5)
	Luft	2.14(2)	-0.8(2)	32(3)
$rQ 13_5$ (30 696.238 $\text{cm}^{-1}$ )	Sauerstoff	1.86(5)	-2.0(2)	21(2)
	Stickstoff	1.96(3)	-3.2(5)	24(3)
	Luft	1.87(3)	-2.7(3)	24(3)
$pP 15_1u$ (30 587.252 $\text{cm}^{-1}$ )	Sauerstoff	1.88(3)	-2.29(12)	19(3)
	Stickstoff	1.93(3)	-1.2(2)	18(3)
	Luft	1.83(4)	-3.9(6)	20(3)

für Luft wird daher im  $pQ J_1$ -Zweig, dem stärksten der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande, genauer untersucht.

Dieser Zweig liegt nahe dem Bandenursprung, wodurch die Linien stark überlagert sind. Die Datenanpassung zeigt, dass die Linienposition nicht exakt genug ermittelt werden kann, um daraus eine Linienverschiebung bestimmen zu können. Die Linienverbreiterung lässt sich hingegen genügend genau bestimmen, wenn als Modellfunktion die Voigt-Funktion benutzt wird, der Einfluss der Linieneinengung also vernachlässigt wird. Zusätzlich muss für alle Nachbarlinien die gleiche Druckabhängigkeit der Linienparameter angenommen werden. Diese Parameter werden in der Anpassung aneinander gekoppelt.

In Tabelle 9.6 sind die ermittelten Verbreiterungskoeffizienten zusammen mit der Linienposition und der Abweichung zwischen der experimentellen und der ohne Berücksichtigung von Störungen berechneten Linienposition angegeben. Eine grafische Darstellung zeigt Abbildung 9.11. Die maximale Verbreiterung ergibt sich für  $J = 4$ .

Im Vergleich zu Messungen für verschiedene  $K$ -Werte und Zweige in der  $5^1_0$ -Schwingungsbande zwischen  $2867 \text{ cm}^{-1}$  und  $2881 \text{ cm}^{-1}$  von Cline und Varghese [CV88] zeigt sich in der hier untersuchten Bande eine etwas geringere Verbreiterung. Bei kleinem  $J$  ist die Linienverbreiterung deutlich geringer als beim untersuchten Schwingungsübergang im Grundzustand. Für große  $J$ -Werte, ab  $J = 9$ , stimmen die Werte beider Messungen überein. Die maximale Verbreiterung ergibt sich für  $J = 4$ , während Cline *et al.* eine maximale Verbreiterung für  $J = 2$  ermitteln.

Im Vergleich zu den von Tejwani und Young berechneten Werten, die von Cline *et*

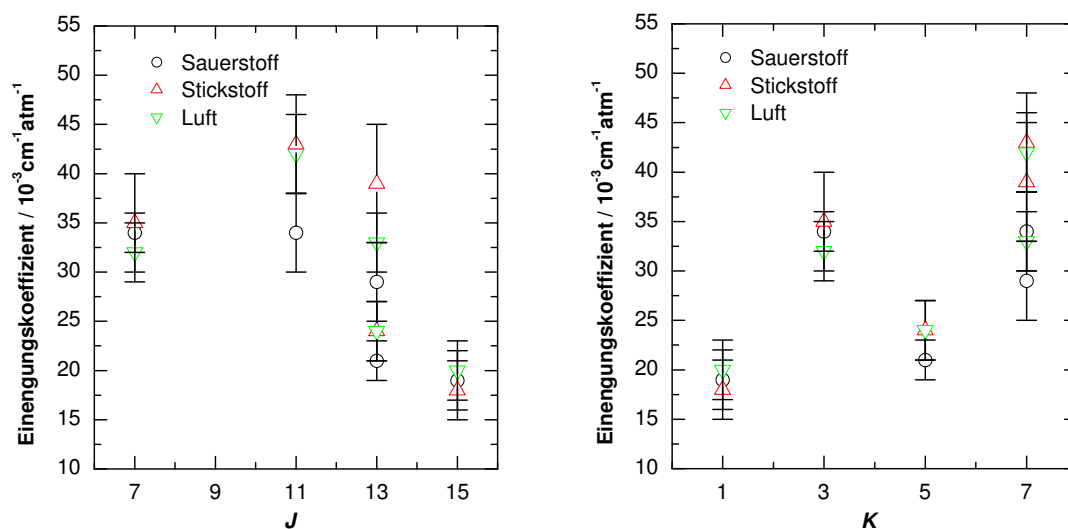


Abbildung 9.10.: Quantenzahlabhängigkeit der Linieneinengungskoeffizienten für Sauerstoff, Stickstoff und Luft.

Tabelle 9.6.: Verbreiterungskoeffizienten, Linienpositionen und Linienverschiebungen gegenüber der ungestörten Position des <sup>p</sup>Q J<sub>1</sub>-Zweigs der 2<sup>2</sup><sub>0</sub> 4<sup>1</sup><sub>0</sub>-Bande.

Linie	$\gamma$	$\nu_0$	$\Delta\nu_0$
	$\left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{atm}}\right)$	$(\text{cm}^{-1})$	$(\text{cm}^{-1})$
<sup>p</sup> Q 1 <sub>1</sub>	0.183(3)	30 649.960	0.013
<sup>p</sup> Q 2 <sub>1</sub>	0.198(6)	30 649.116	0.006
<sup>p</sup> Q 3 <sub>1</sub>	0.223(5)	30 647.850	-0.002
<sup>p</sup> Q 4 <sub>1</sub>	0.229(4)	30 646.158	-0.015
<sup>p</sup> Q 5 <sub>1</sub>	0.221(6)	30 644.052	-0.019
<sup>p</sup> Q 6 <sub>1</sub>	0.207(2)	30 641.516	-0.028
<sup>p</sup> Q 7 <sub>1</sub>	0.201(2)	30 638.545	-0.044
<sup>p</sup> Q 8 <sub>1</sub>	0.197(2)	30 635.173	-0.029
<sup>p</sup> Q 9 <sub>1</sub>	0.200(7)	30 631.386	0.003
<sup>p</sup> Q 10 <sub>1</sub>	0.202(3)	30 627.179	0.051
<sup>p</sup> Q 11 <sub>1</sub>	0.198(4)	30 622.660	0.221
<sup>p</sup> Q 12 <sub>1</sub>	0.179(2)	30 616.780	-0.531
<sup>p</sup> Q 13 <sub>1</sub>	0.183(4)	30 611.483	-0.265
<sup>p</sup> Q 14 <sub>1</sub>	0.18(2)	30 605.566	-0.187
<sup>p</sup> Q 15 <sub>1</sub>	0.19(2)	30 599.195	-0.136
<sup>p</sup> Q 16 <sub>1</sub>	0.173(3)	30 592.383	-0.106

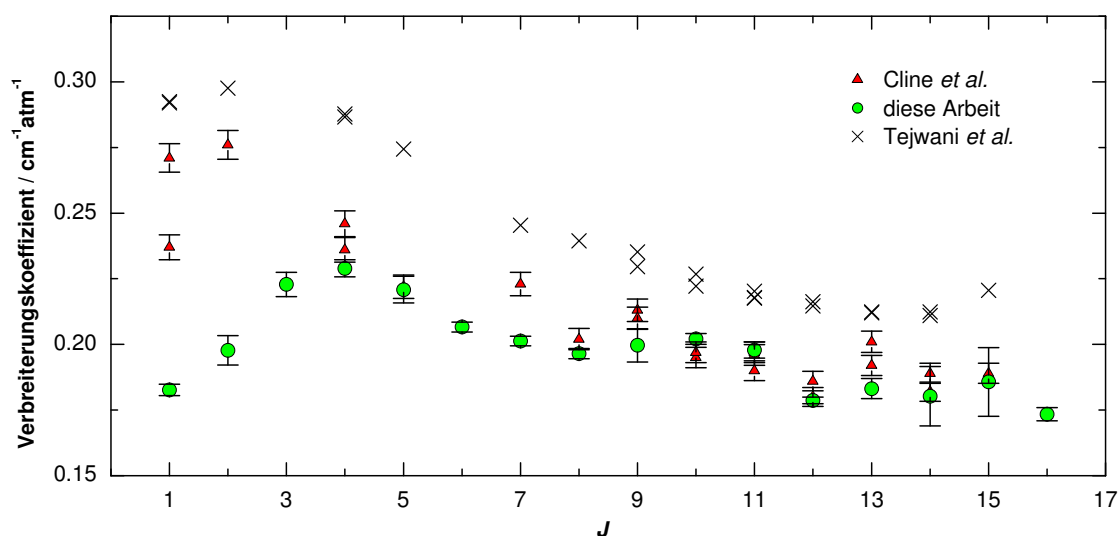


Abbildung 9.11.: Abhängigkeit der Linienverbreiterung der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande durch Luft für den  $^2PQJ_1$ -Zweig.

al. angegeben werden, liegen die hier experimentell bestimmten für  $J$ -Werte über 6 um etwa 10% bis 20% niedriger. Da die Berechnungen für den Grundzustand gelten, ist dies als erstaunlich gute Übereinstimmung zu bewerten.

Die durch die Wechselwirkung mit dem Triplett-Zustand blauverschobenen Linien  $J = 9, 10, 11$  scheinen eine größere, die stark rotverschobene mit  $J = 12$  eine geringere als nach dem Verlauf für die anderen  $J$ -Werte zu erwartende Verbreiterung zu besitzen. Ob dies tatsächlich der Fall ist, oder ob dies nur Variationen innerhalb der Messungenauigkeit sind, müsste durch weitere Messungen an Linien mit den gleichen oberen Energieniveaus, die gestört sind, untersucht werden.

### 9.3. Nachweisempfindlichkeit in Luft

Die maximale Konzentration für Formaldehyd am Arbeitsplatz (**MAK**) ist in der Bundesrepublik gesetzlich auf 0.5 ppm festgelegt. Soll die UV-Absorptionsspektroskopie als Verfahren zur Schadstoffdetektion Verwendung finden, so muss mindestens diese Konzentration in Luft von Normaldruck detektierbar sein.

Aufgrund der Druckverbreiterung in Luft bei Normaldruck von etwa  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , die als homogene Verbreiterung in den Linienflanken quadratisch mit dem Abstand zur Linienmitte abnimmt, sich also merklich über einige Halbwertsbreiten erstreckt, ergibt sich bei der Messung bei Normaldruck eine geringere Absorptionsstärke als

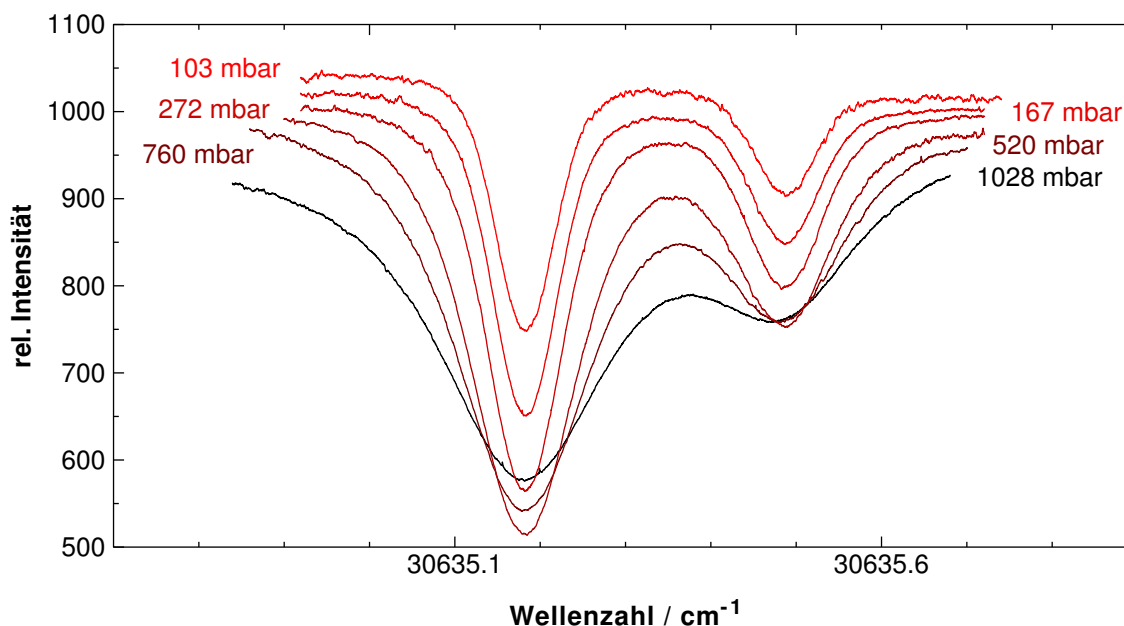


Abbildung 9.12.: Absorptionssignal der  $PQ 8_1$ -Linie für eine Formaldehydkonzentration von 100 ppm bei Variation des Absolutdrucks.

bei geringerem Absolutdruck. Die Gesamtabsorption ist der Fläche unter dem Absorptionsprofil proportional. Wird der Absolutdruck bei konstanter Konzentration gesenkt, so sinken sowohl die Absorption als auch die Druckverbreiterung proportional zum Druck. Es existiert ein Druck, bei dem die Absorption in der Linienmitte  $a$  maximal wird.

Für die dicht liegenden Absorptionslinien des Formaldehyds ergibt sich, wie in Abbildung 9.12 dargestellt, zudem durch Überlagerung der zu untersuchenden Linie durch Nachbarlinien schon bei geringer Druckverbreiterung ein geringerer Kontrast. Dies ist bei der Bestimmung des für den Nachweis optimalen Druckes zu berücksichtigen.

Anhand einer Messreihe mit unterschiedlichen Absolutdrücken bei konstanter relativer Formaldehydkonzentration wird dies deutlich. Dazu wird ein Formaldehyddruck von 0.103 mbar in der Absorptionszelle eingestellt und mit Umgebungsluft geflutet. Die Konzentration beträgt somit 100 ppm. In jedem Messschritt wird ein Teil des Gasgemischs aus der Zelle abgepumpt. Die Absorptionsstärke  $a$  wird durch Anpassung des Spektrums mit Voigt-Profilen für die Haupt- und Nebenlinien ermittelt.

Der Wert von  $a$  wird bei einem Druck von etwa 500 mbar maximal (Abbildung 9.13). Die mit dem vorliegenden Versuchsaufbau erreichbare Nachweisempfindlichkeit

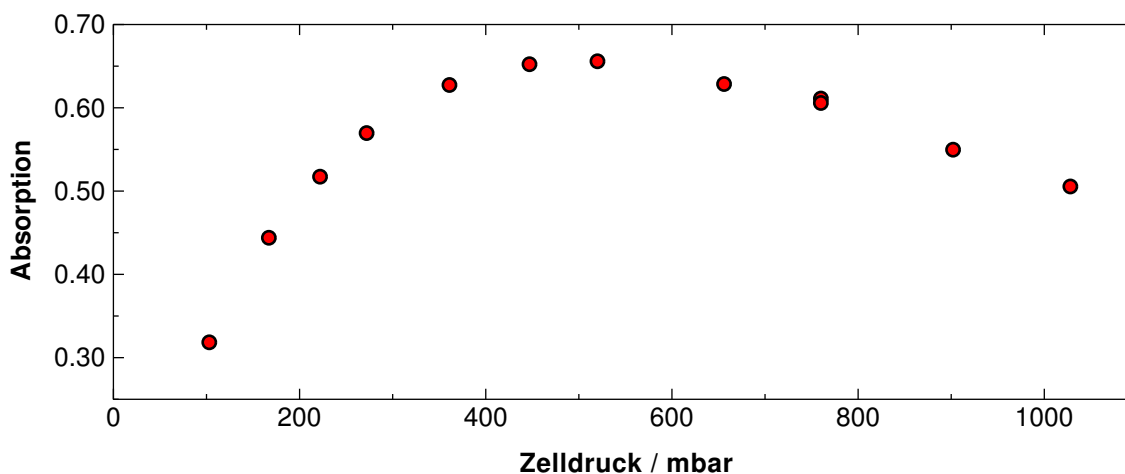


Abbildung 9.13.: Absorption der  $^pQ_{8_1}$ -Linie für eine Formaldehydkonzentration von 100 ppm bei verschiedenen Absolutdrücken.

wird an der  $^pQ_{8_1}$ -Linie, welche die stärkste Linie der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande ist, ermittelt.

Um eine Überlagerung durch Nachbarlinien auszuschließen, wird ein Absolutdruck von 100 mbar eingestellt. Die geringste nachweisbare Konzentration wird ermittelt, indem eine Messreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen bei diesem Gesamtdruck aufgenommen wird (Abbildung 9.14). Hierzu wird das Gasgemisch nach jeder Messung auf etwa 10 mbar abgepumpt und dann mit Umgebungsluft auf etwa 100 mbar Gesamtdruck aufgefüllt. Somit ergibt sich von Messung zu Messung eine Konzentrationsabnahme um etwa ein Zehntel. Dabei wird stets der Zelldruck gemessen, um die genaue Konzentration zu errechnen.

Das Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Konzentration von 12 ppm beträgt 180:1. Bei einer Konzentration von 0.2 ppm sollte das Signal-Rausch-Verhältnis noch 3:1 betragen, dies sollte also die Nachweisgrenze ( $3\sigma$ -Kriterium) sein. Allerdings zeigt sich bei geringen Konzentration eine Abweichung vom linearen Zusammenhang von Absorption und Konzentration (Abbildung 9.15). Dies deutet auf Reste von polymerisiertem Formaldehyd innerhalb der Zelle hin.

Entsprechend der dreifach zu groß gemessenen Konzentration liegt das Signal-Rausch-Verhältnis bei 8:1. Die Nachweisgrenze von 0.2 ppm erscheint somit erreichbar, wenn die Mischung des Formaldehyds mit der Luft außerhalb einer gereinigten Zelle stattfände.

Zum Vergleich mit weniger überlagerten Linien wurden analoge Messreihen an der  $^pQ_{2_1}$ -Linie durchgeführt. Auch bei dieser Linie zeigt sich eine erhöhte Linienintensität bei Konzentrationen unter einigen ppm. Aufgrund der geringeren Linienintensität ist bei einer Konzentration von 46 ppm das Signal-Rausch-Verhältnis 130:1.



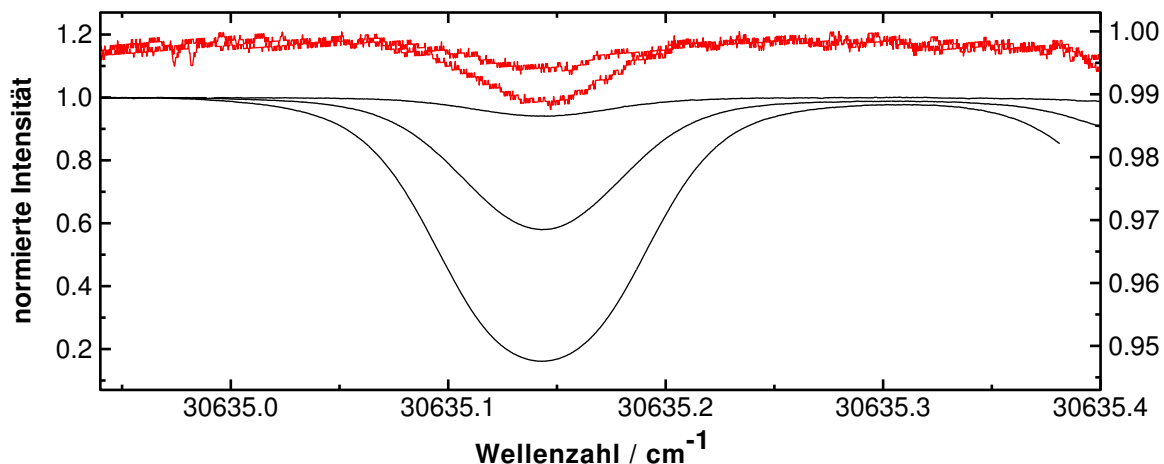


Abbildung 9.14.: Absorptionssignal der  $PQ8_1$ -Linie für verschiedene Formaldehydkonzentrationen.

Die Nachweisgrenze bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 liegt für diese Linie also bei 1.1 ppm.

Die hier erzielte Nachweisempfindlichkeit ist durch das Rauschen der Lichtquelle begrenzt. Daher lässt sie sich nicht signifikant durch Verwendung eines Lock-In-Verstärkers verbessern, da bei Verwendung mit einem Chopper lediglich die integrierte Signalintensität durch die periodische Strahlunterbrechung halbiert wird. Das Rauschspektrum des Lasers liegt aufgrund der Eigenschaften der PID-Regelung für den Ringresonator gerade im unteren Kilohertzbereich, der typischen Modulationsfrequenz eines mechanischen Choppers. Somit ist das Lock-In-Signal bei einer mit dem hier verwendeten Tiefpassfilter vergleichbaren Zeitkonstante nicht rauschärmer.

Eine Modulation der Grundwelle zur Seitenbanddetektion im Megahertzbereich ist nicht möglich, da die Bandbreite der Regelelektronik für den Ringresonator zu gering ist, als dass sie den nötigen Frequenzen folgen könnte. Lediglich die Modulation des UV-Lichtes mit einem Elektrooptischen Modulator könnte zu einer weiteren Reduktion des Untergrundrauschens beitragen. Angesichts des apparativen Aufwandes eines solchen Aufbaus scheint jedoch eher ein untergrundfreies Nachweisverfahren, wie die Detektion der Fluoreszenz des angeregten Formaldehyds, für eine weitere Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit geeignet.

Eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit um das etwa Doppelte ließe sich durch eine Erhöhung der Absorptionsweglänge erreichen, dies ist allerdings bei der geringen Strahlqualität des UV-Strahles nicht ohne weiteres möglich. Durch geringe Interferenz der Reflexe auf den Spiegeln der Multireflexionszelle erhöht sich das

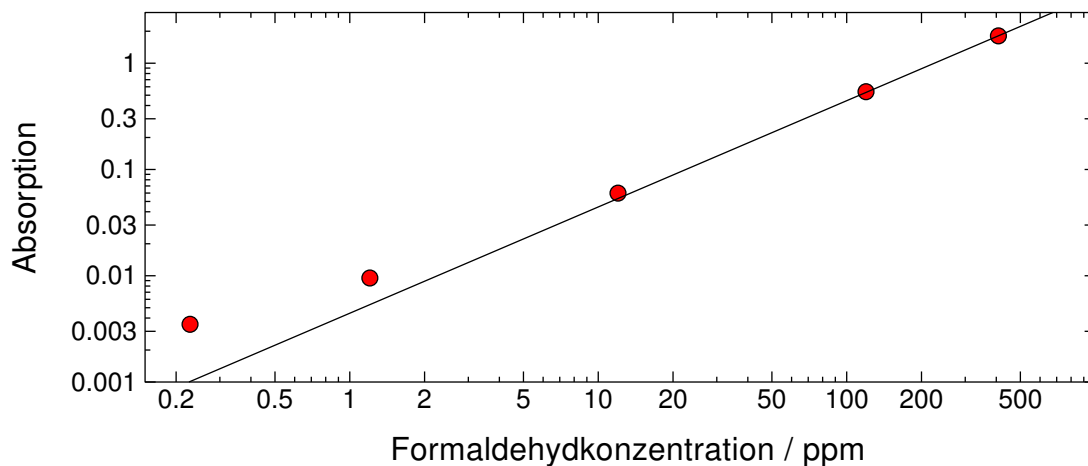


Abbildung 9.15.: Absorption der  $^pQ 8_1$ -Linie für verschiedene Formaldehydkonzentrationen.

Intensitätsrauschen bereits deutlich über die Signalintensität.

Für den Formaldehydnachweis zur Überwachung der Konzentration in geschlossenen Räumen stellt das Gassystem einen unnötigen Aufwand dar. Idealerweise sollte der Nachweis bei Normaldruck und ohne Absorptionszelle erfolgen. Der Kontrast zwischen Linienmitte und minimaler Absorption in Abbildung 9.12 ist für einen Zelldruck von 103 mbar und 1028 mbar nahezu gleich. Somit sollte die erreichbare Nachweisempfindlichkeit in beiden Fällen ähnlich sein. Ein Nachweis der MAK direkt in Luft scheint daher möglich.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird ein kontinuierlich durchstimmbares, schmalbandiges Lasersystem für den ultravioletten Spektralbereich mit einer Leistung von 10 mW im Wellenlängenbereich zwischen 321 nm und 331 nm vorgestellt und charakterisiert.

Verbreiterungsspektroskopische Untersuchungen in der  $2^1_0 4^1_0$ -Bande und der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande des  $\tilde{A}^1A_2$ , des zweiten elektronisch angeregten Zustandes, des Formaldehyds wurden durchgeführt. Für fünf Linien wurden die Linienverbreiterungskoeffizienten, die Linienverschiebungskoeffizienten und Linieneinengungskoeffizienten in ihrer Quantenzahlabhängigkeit bestimmt. Dabei wurden die Fremdgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon, Sauerstoff, Stickstoff und Luft verwendet.

Erstmalig wurden dabei Ergebnisse für die  $2^2_0 4^1_0$ -Bande ermittelt. Für die  $2^1_0 4^1_0$ -Bande konnten erstmals Ergebnisse für Neon, Krypton und Xenon und Sauerstoff, Stickstoff und Luft angegeben werden.

Bei den Linienparametern lässt sich keine Abhängigkeit vom Schwingungszustand des Moleküls feststellen. Die Linienbreite sinkt mit zunehmender Hauptrotationsquantenzahl  $J$ . Ebenso steigt die Rotverschiebung der Linien mit  $J$ .

Im Vergleich zu allen vorherigen Ergebnissen für Formaldehyd wurde eine Linieneinengung beobachtet. Die gemessenen Linienformen konnten mit Galatry- und Rautian-Profilen reproduziert werden, wobei das Rautian-Profil für den Grenzfall harter Stöße für die Auswertung benutzt wurde.

Eine Abnahme der Linieneinengung mit wachsendem  $J$  konnte nicht eindeutig bestätigt werden. Eine solche Abhängigkeit ist im Rahmen der Dicke-Theorie nicht zu erwarten. Erklärbar wäre sie bei einer  $J$ -Abhängigkeit der Stoßwirkungsquerschnitte.

Für 16 Linien des  $^pQ J_1$ -Zweigs wurde die Hauptquantenzahlabhängigkeit der Linienverbreiterung systematisch untersucht. Die Ergebnisse stimmen für  $J \geq 9$  mit früheren Messungen für die  $\nu_5$ -Bande des Grundzustandes überein. Das Maximum der Verbreiterung ist hier zu größeren  $J$ -Werten ( $J = 4$  gegenüber  $J = 2$ ) verschoben. Für die blauverschobenen gestörten Energieniveaus mit  $J = 9, 10, 11$  scheint die Verbreiterung leicht erhöht, für das rotverschobene  $J = 12$ -Niveau leicht verringert.

Der Spurennachweis von Formaldehyd in Luft gelingt mit dem vorgestellten Messaufbau bis zu einer Konzentration von etwa 0.2 ppm. Dies ist weniger als die Hälfte

te der maximal an Arbeitsplätzen zulässigen Konzentration. Damit ist der Aufbau zum *in situ* Nachweis gefährlicher Mengen in geschlossenen Räumen nutzbar. Für den Nachweis atmosphärischer Konzentrationen von 0.0012 ppm und eine quantitative Konzentrationsmessung in diesem Bereich ist eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses nötig. Dies könnte beispielsweise durch Einsatz eines rauschärmeren Grundwellenlasers wie zum Beispiel eines Diodenlaser, oder untergrundfreie Messmethoden, wie die Laserinduzierte Fluoreszenz (*LIF*), ermöglicht werden.

## A. Tabellen und Bilder

Tabelle A.1.: Rotationskonstanten des  $\tilde{X}^1A_1$ -Grundzustandes und der  $2^1_0 4^1_0$ - und  $2^2_0 4^1_0$ -Banden im  $\tilde{A}^1A_2$ -System von Formaldehyd in  $\text{cm}^{-1}$

Konstante	$\tilde{X}^1A_1$	$\tilde{A}^1A_2$	
	<i>a</i>	$2^1_0 4^1_0$ <i>b</i>	$2^2_0 4^1_0$ <i>c</i>
$\nu_0$		29 495.23	30 658.555
$A$	9.4055259	8.6938	8.6414165
$B$	1.2954310	1.11113	1.0985915
$C$	1.1341914	1.00278	0.9933578
$\Delta_K$	6.479	3.85	2.434 ( $\cdot 10^{-4}$ )
$\Delta_{JK}$	4.305	5.62	5.430 ( $\cdot 10^{-5}$ )
$\Delta_J$	2.512	3.32	2.879 ( $\cdot 10^{-6}$ )
$\delta_K$	3.422	3.42	-2.106 ( $\cdot 10^{-5}$ )
$\delta_J$	3.488	3.12	3.996 ( $\cdot 10^{-7}$ )
$H_K$	1.50		-5.293 ( $\cdot 10^{-7}$ )
$H_{KJ}$	-3.74		( $\cdot 10^{-9}$ )
$H_{JK}$	9.680		( $\cdot 10^{-10}$ )
$H_J$	1.05		( $\cdot 10^{-12}$ )
$h_K$	4.577		( $\cdot 10^{-8}$ )
$h_{JK}$	5.23		( $\cdot 10^{-10}$ )
$h_J$	1.41		( $\cdot 10^{-12}$ )

<sup>a</sup>vgl. [WCB<sup>+</sup>79]

<sup>b</sup>vgl. [BRT78]

<sup>c</sup>vgl. [BR84]

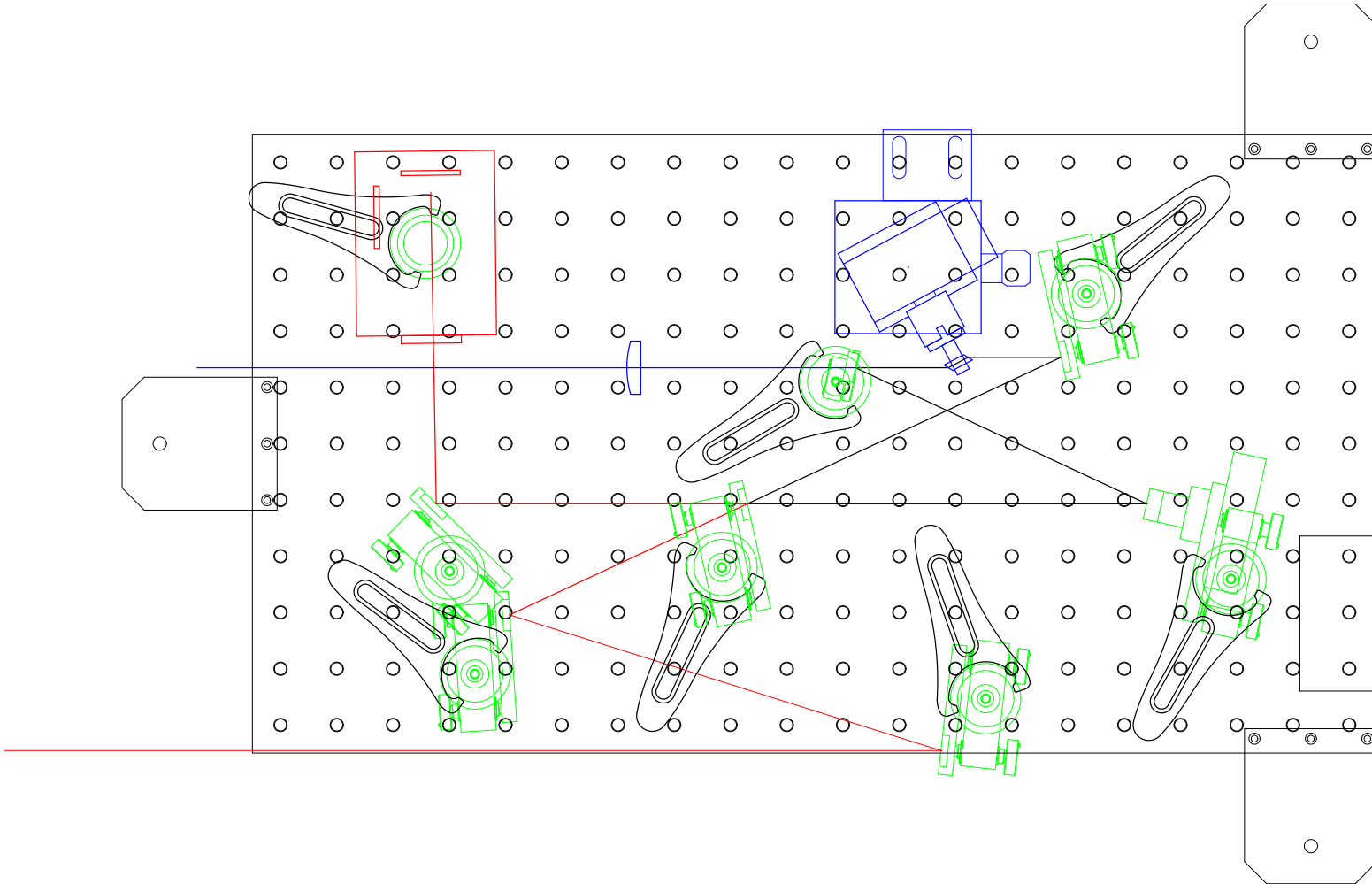


Abbildung A.1.: Frequenzverdopplungsring mit einem BBO-Kristall und fokussierenden Spiegeln mit einem Krümmungsradius von 75 mm

## B. Absorptionsspektrum der $2^2_0 4^1_0$ -Bande

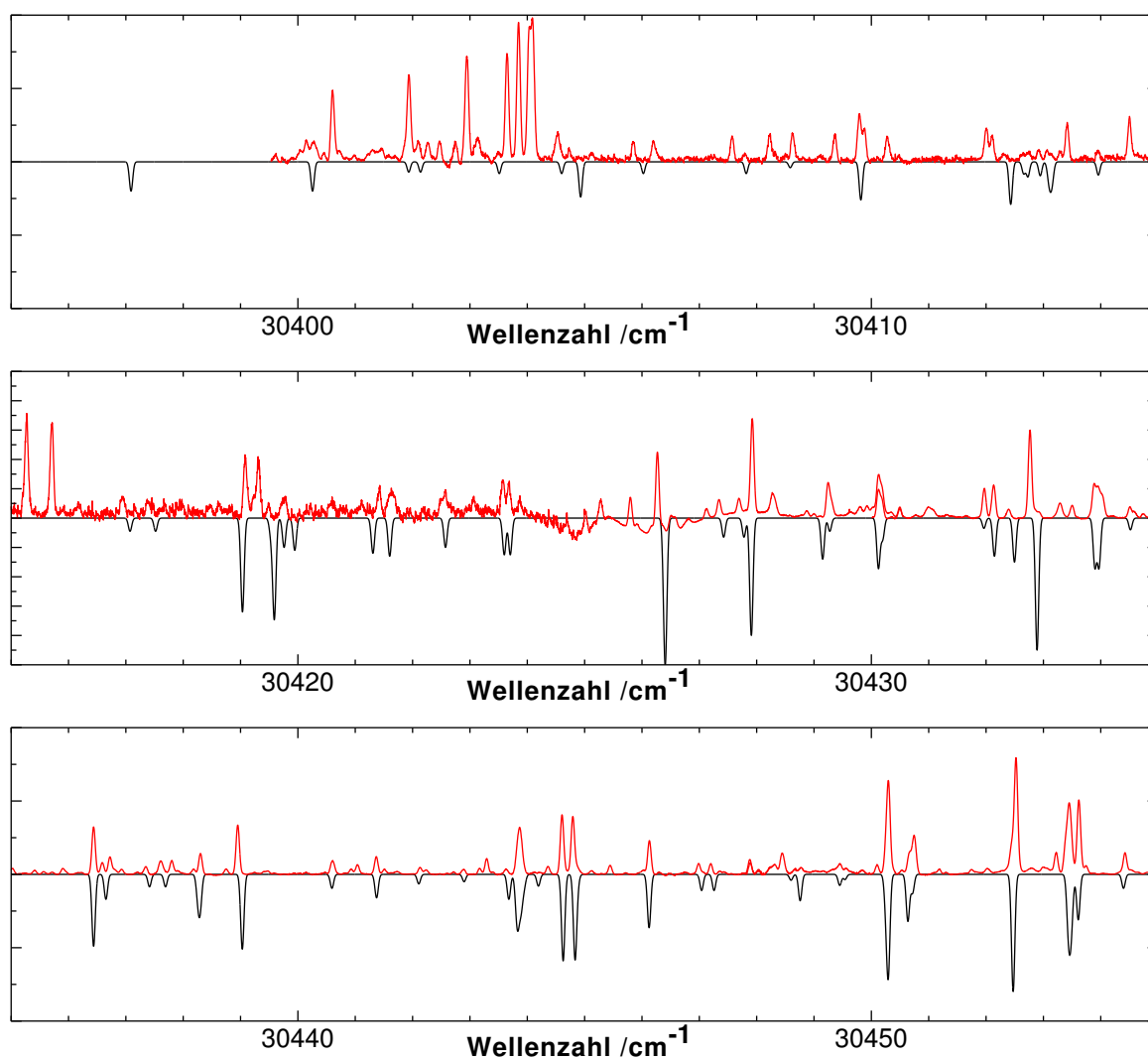


Abbildung B.1.: Absorptionsspektrum der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande.

## B. Absorptionsspektrum der $2^2_0 4^1_0$ -Bande

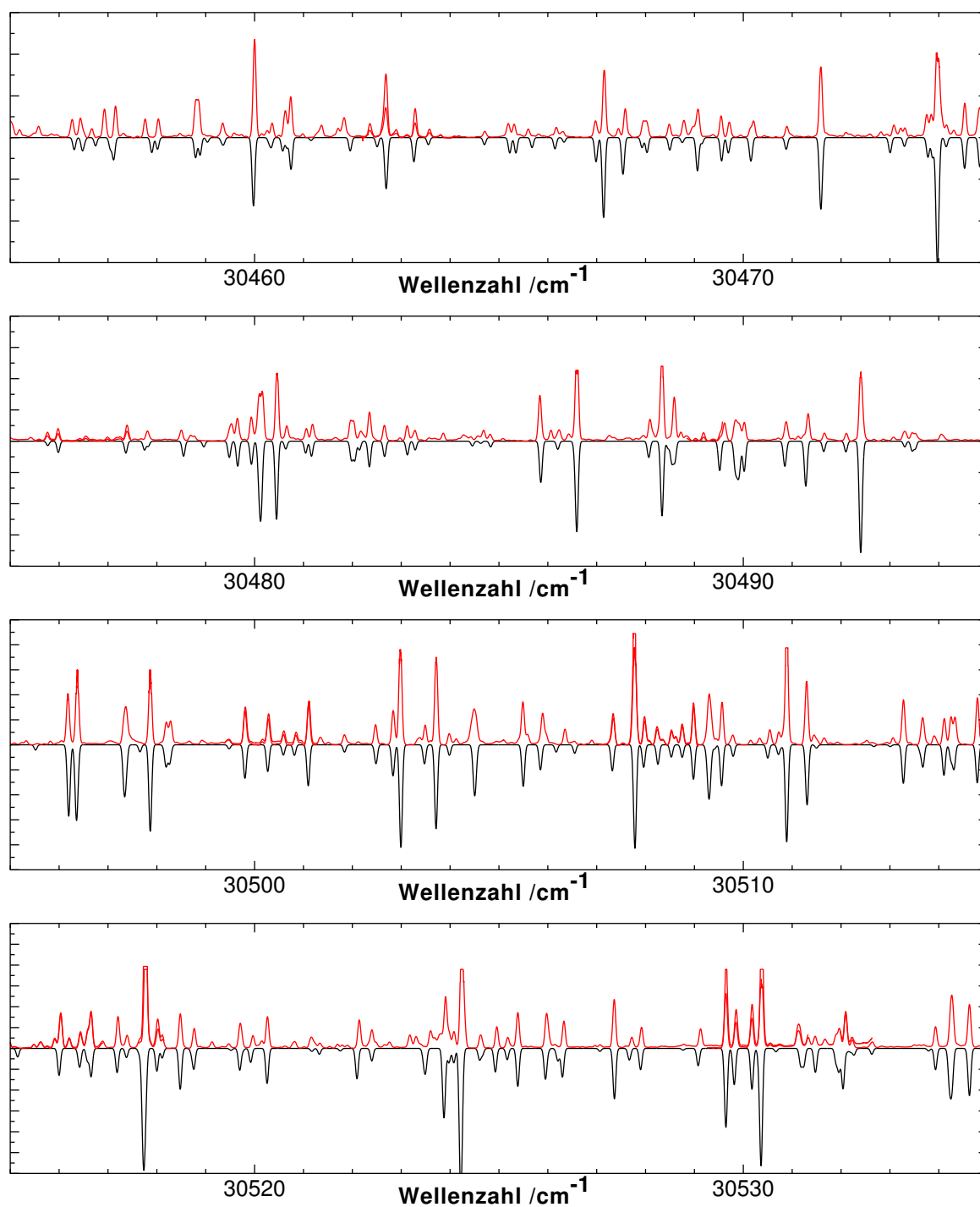


Abbildung B.2.: Absorptionsspektrum der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande (Fortsetzung).



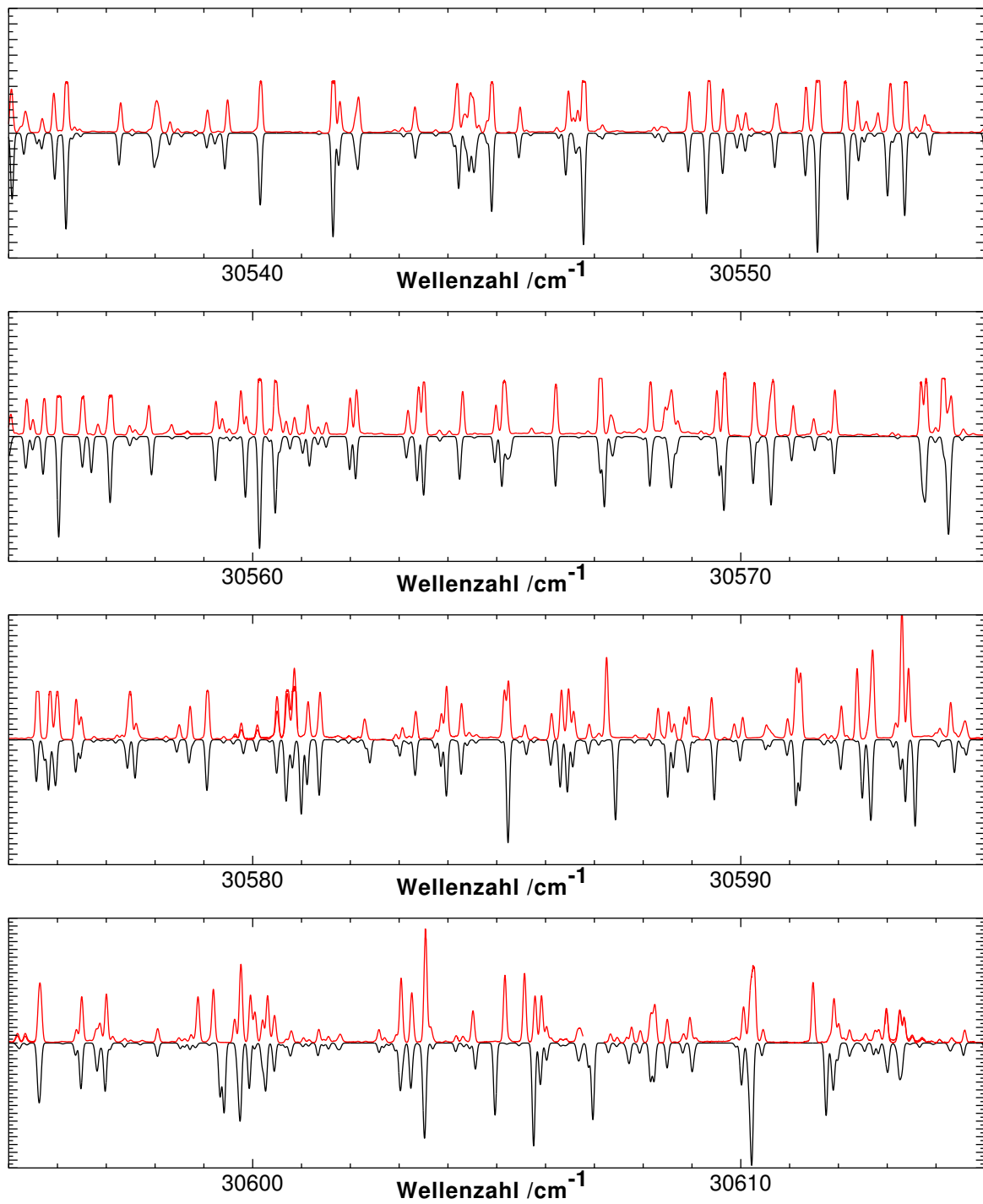


Abbildung B.3.: Absorptionsspektrum der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande (Fortsetzung).

B. Absorptionsspektrum der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande

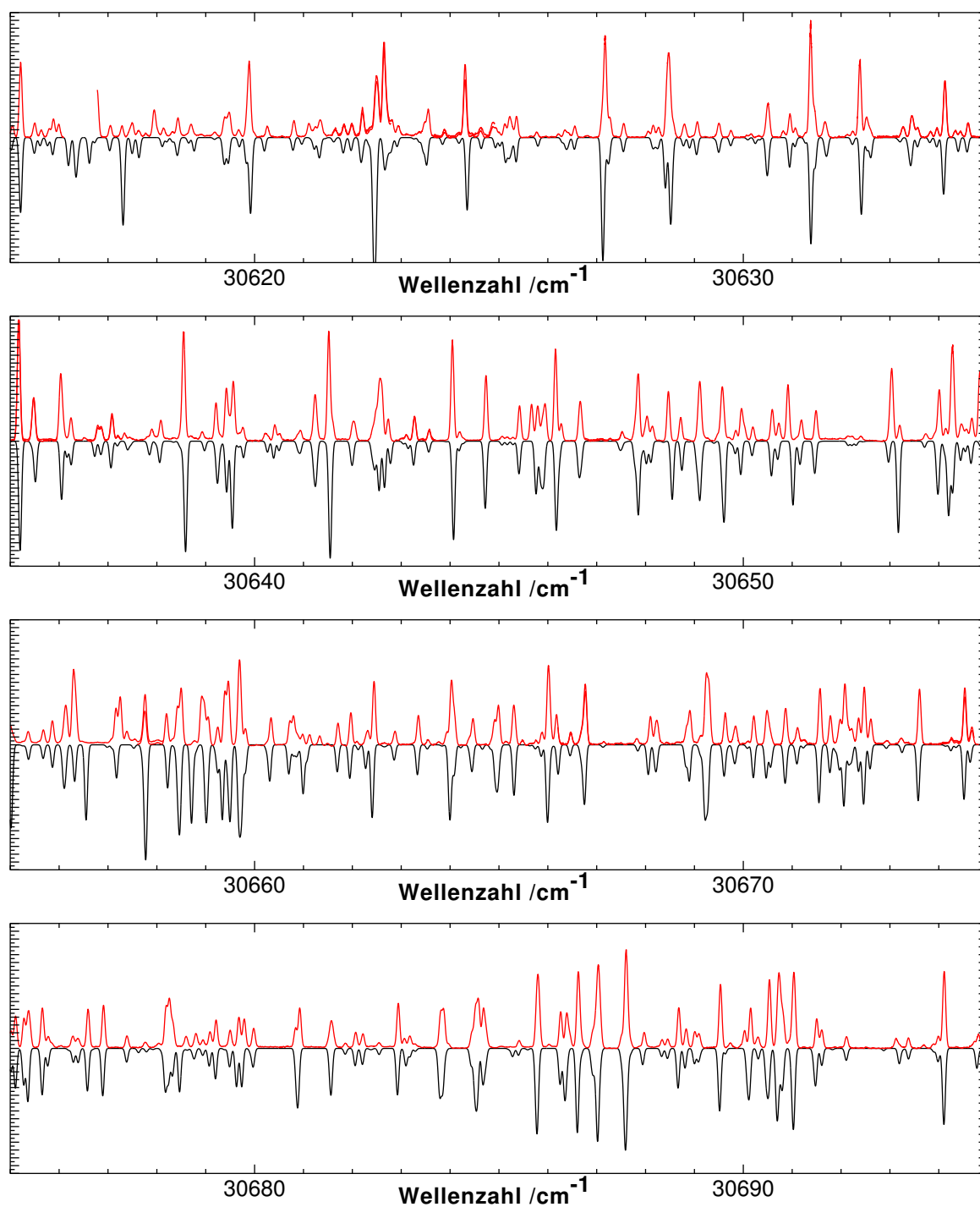


Abbildung B.4.: Absorptionsspektrum der  $2^2_0 4^1_0$ -Bande (Fortsetzung).

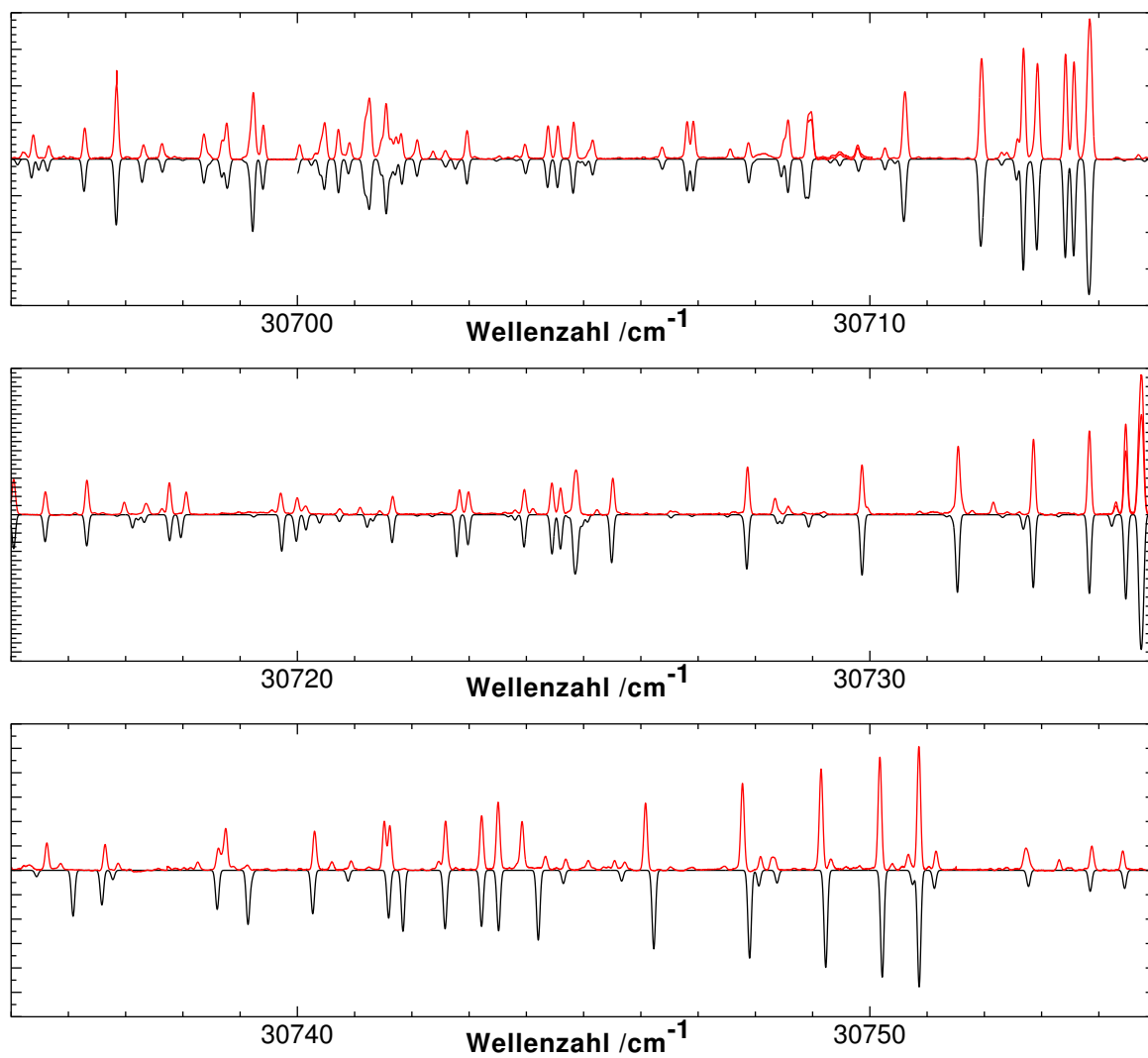


Abbildung B.5.: Absorptionsspektrum der  $2^2_0\ 4^1_0$ -Bande (Fortsetzung).

# Literaturverzeichnis

- [ABD66] A. Ashkin, G. D. Boyd und J. M. Dziedzic. *Resonant Optical Second Harmonic Generation and Mixing*. J. Quant. Electr., **QE-2** (6), 109-124 (1966)
- [AC63] H. C. Allen und P. C. Cross. *Molecular Vib-Rotors*. John Wiley & Sons, Inc. (1963)
- [And49] P. W. Anderson. *Pressure Broadening in the Microwave and Infra-Red Regions*. Phys. Rev., **76** (5), 647-661 (1949)
- [BK68] G. D. Boyd und D. A. Kleinman. *Parametric Interaction fo Focused Gaussian Light Beams*. J. Appl. Phys., **19** (8), 3597-3639 (1968)
- [Blu] Blume. *Prof. Blumes Medienangebot: Ozon*  
Online: <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/ozon/smog.htm>
- [BR84] F. W. Birss und D. A. Ramsay. *Computer Assistance in the Analysis of Molecular Spectra*. Comp. Phys. Comm., **38**, 83-112 (1984)
- [Brü03] R. Brühl. *ABSCISSA* (2003)  
Online: <http://iapf.physik.tu-berlin.de/DZ/bruehl/>
- [BRT78] F. W. Birss, D. A. Ramsay und S. M. Till. *Singlet-triplet Pertubations in Formaldehyde*. Chem. Phys. Lett., **53** (1), 14-17 (1978)
- [BS73] J. C. D. Brand und C. G. Stevens. *Analysis of some singlet-triplet pertubations in the  $^1A_2$  state of formaldehyde*. J. Chem. Phys., **58** (8), 3331-3338 (1973)
- [BW63] J. C. D. Brand und D. G. Williamson. *The Structure of Electronically Excited Organic Molecules*. Adv. Phys. Org. Chem., **1**, 365-419 (1963)
- [CC03] Y. F. Chen und Y. C. Chen. *Analytical functions for the optimization of second-harmonic generation and parametric generation by focused Gaussian beams*. Appl. Phys. B, **76**, 645-647 (2003)

- [CR83] D. J. Clouthier und D. A. Ramsay. *The Spectroscopy of Formaldehyde and Thioformaldehyde*. Ann. Rev. Phys. Chem., **34**, 31-58 (1983)
- [CV88] D. S. Cline und P. L. Varghese. *High resolution spectral measurements in the  $\nu_5$  band of formaldehyde using a tunable IR diode laser*. Appl. Opt., **27** (15), 3219-3224 (1988)
- [Dem81] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*, Band 5 von *Springer Series in Chemical Physics*. Springer-Verlag (1981)
- [Dem03] W. Demtröder. *Molekülphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2003)
- [DGN91] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan und D. N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Band 64 von *Series on Optical Science*. Springer-Verlag (1991)
- [DIW59] F. S. Dainton, K. J. Ivin und D. A. G. Walmsley. *The Equilibrium Between Gaseous Formaldehyde and Solid Polyoxymethylene*. Trans. Faraday Soc., **55**, 61 (1959)
- [EKS00] EKSMA (2000)  
Online: <http://www.eksma.com>
- [EMFB90] R. C. Eckardt, H. Masuda, Y. X. Fan und R. L. Byer. *Absolute and Relative Nonlinear Optical Coefficients of KDP, KD\*P, BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiIO<sub>3</sub>, MgO:LiNbO<sub>3</sub>, and KTP by Phase-Matched Second-Harmonic Generation*. J. Quant. Electr., **26** (5), 922-933 (1990)
- [FHPW61] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters und G. Weinreich. *Generation of Optical Harmonics*. Phys. Rev. Lett., **7** (4), 118-119 (1961)
- [Fra25] J. Franck. Trans. Faraday Soc., **21**, 536 (1925)
- [FSH<sup>+</sup>97] A. Fried, S. Sewell, B. Henry, B. P. Wert, T. Gilpin und J. R. Drummond. *Tunable diode laser absorption spectroscopy for ground-based measurements of formaldehyde*. J. Geophys. Res., **102** (D5), 6253-6266 (1997)
- [GVC82] S. Gerstenkorn, J. Verges und J. Chevillard. *Atlas du Spectre d' Absorption de la Molecule d' Iode*. Technischer Bericht, Laboratoire Aime Cotton (1982)
- [Hae93] T. Haensel. *Erstellung eines Auswertprogramms ScanCon II für die Laser-Spektroskopie*. Studienarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, TU Berlin (1993)

- [HC80] T. W. Hänsch und B. Couillaud. *Laser Frequency Stabilization by Polarization Spectroscopy of a Reflecting Reference Cavity*. Opt. Comm., **35** (3), 441-444 (1980)
- [Her66] G. Herzberg. *Molekular Spectra and Molecular Structure*, Band III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold Company (1966)
- [HFSH97] J. W. Harder, A. Fried, S. Sewell und B. Henry. *Comparison of tunable diode laser and long-path ultraviolet/visible spectroscopic measurements of ambient formaldehyde concentrations during the 1991 OH Photochemistry Experiment*. J. Geophys. Res., **102** (D5), 6267–6282 (1997)
- [HOL74] W. R. Hindmarsh, S. A. Owen und E. L. Lewis. *The pressure broadening and shifts of electronic-vibrational-rotational transitions in the spectrum of formaldehyde*. J. Phys. B, **7** (18), 2570 (1974)
- [HS65] D. R. Herriott und H. J. Schulte. *Folded Optical Delay Lines*. Appl. Opt., **4**, 883–889 (1965)
- [HT33] G. Herzberg und E. Teller. *Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen*. Z. physikal. Chem. Abt. B., **21** (Heft 5/6), 410 (1933)
- [Hum79] J. Humlicek. *An Efficient Method for Evaluation of the Complex Probability Function: The Voigt Function and its Derivatives*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **21** (4), 309-313 (1979)
- [JB82] P. Jensen und P. R. Bunker. *The geometry and the inversion potential function of formaldehyde in the  $A^1A_2$  and  $a^3A_2$  electronic states*. J. Mol. Spectrosc., **94** (1), 114-125 (1982)
- [JBP82] T. F. J. Jr., R. H. Brady und W. Proffitt. *Powerful single-frequency ring dye laser spanning the visible spectrum*. Appl. Opt., **21** (13), 2307-2316 (1982)
- [JSI69] V. A. Job, V. Sethuraman und K. K. Innes. *The  $3500\text{ Å }^1A_2 - \tilde{X}^1A_1$  Transition of Formaldehyde- $h_2$ ,  $d_2$  and  $hd$* . J. Molec. Spectrosc., **30**, 365-425 (1969)
- [Kis03] Z. Kisiel. ASROT (2003)  
Online: <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>
- [Kro75] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. John Wiley & Sons (1975)

- [KS95] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist. *Laser*. Teubner Studienbücher Physik (1995)
- [Lin45] E. Lindholm. *Pressure Broadening of Spectral Lines*. Ark. Mat. Astron. Fys., **32A** (17) (1945)
- [MW75] D. C. Moule und A. D. Walsh. *Ultraviolet Spectra and Excited States of Formaldehyde*. Chem. Rev., **75** (1), 67-84 (1975)
- [NDR87] S. Nadler, S. J. Daunt und D. C. Reuter. *Tunable Diode Laser Measurements of Formaldehyde Foreign Gas Broadening Parameters and Line Strengths in the 9 – 11  $\mu$ m Region*. Appl. Opt., **26** (9), 1641 (1987)
- [Oet99] I. Oetzel. *Formaldehyd Schadstoffinformation*. Online (1999).  
Schadstofflexikon - Formaldehyd  
(<http://www.umweltanalytik.com/lexikon/ing10.htm>)  
Online: <http://www.umweltanalytik.com/lexikon/ing10.htm>
- [Oka73] T. Oka. *Collision-induced transitions between rotational levels*, Band 9, 127-206. Academic Press (1973)
- [Ott] Otto. *Formaldehyd - Informationsblatt*  
Online: [http://www.biomess.de/biomess-Site/dabl\\_hcho.htm](http://www.biomess.de/biomess-Site/dabl_hcho.htm)
- [RD58] G. W. Robinson und V. E. DiGiorgio. *The Nature of Formaldehyde in its Low-Lying Excited States*. Can. J. Chem, **36**, 31-38 (1958)
- [RNP<sup>+</sup>00] M. D. Rosa, C. Nardini, C. Piccolo, C. Corsi und F. D'Amato. *Pressure Broadening and shift of transitions of the first overtone of HCl*. Appl. Phys. B (2000)
- [Röp97] W. Röpcke. *Hochgenaue Eichung von Fabry-Perot-Interferometern und Präzisionsmessung der Feinstrukturaufspaltung der ersten angeregten Zustände des Natrium- und Kalium-Atoms*. Diplomarbeit, Institut für Atomare und Analytische Physik, TU Berlin (1997)
- [Sep03] A. Sepeur. *Formaldehyd* (2003)  
Online: <http://www.umweltlexikon-online.de>
- [Shi76] K. Shimoda. *High-Resolution Laser Spectroscopy*, Band 13 von *Topics in Applied Physics*, Kapitel 2: Line Broadening and Narrowing Effects, 11–49. Springer-Verlag (1976)

- [TC62] C. J. Tsao und B. Curnutte. *Line-widths of pressure-broadened spectral lines*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **2**, 41 (1962)
- [TWMK98] A. C. Terentis, S. E. Waugh, G. F. Metha und S. H. Kable. *HCO ( $N, K_a, J$ ) distributions from near-threshold photolysis of  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $J, K_{aq}, K_c$ )*. J. Chem. Phys., **108** (8), 3187-3198 (1998)
- [TY75] G. D. T. Tejwani und E. S. Yeung. *Pressure-broadened linewidths of ozone*. J. Chem. Phys., **63**, 1513-1517 (1975)
- [TY77] G. D. T. Tejwani und E. S. Yeung. *Pressure-broadened linewidths of formaldehyde*. J. Chem. Phys., **66** (11), 4915-4918 (1977)
- [Val95] H. Valipour. *Frequenzverdopplung der Strahlung einer Halbleiterlaserdiode im externen Ringresonator*. Bericht, Institut für Strahlungs- und Kernphysik der Technischen Universität Berlin (1995)
- [Val01] H. Valipour. *Messung druckinduzierter Effekte an Absorptionslinien von Acetylen*. Dissertation, Institut für Atomare und Analytische Physik der Technischen Universität Berlin (2001)
- [VZ01] H. Valipour und D. Zimmermann. *Investigation of  $J$  dependence of line shift, line broadening and line narrowing coefficients in the  $\nu_1 + 3\nu_3$  absorption band of acetylene*. J. Chem. Phys., **114** (8), 3535-3545 (2001)
- [Wal53] A. D. Walsh. *The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part VI  $\text{H}_2\text{AB}$  Molecules*. J. Chem. Soc., 2306-2317 (1953)
- [Wat67] J. K. G. Watson. *Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules*. J. Chem. Phys., **46** (5), 1935-1949 (1967)
- [WCB<sup>+</sup>79] G. Winnewisser, R. A. Cornet, F. W. Birss, R. M. Gordon, D. A. Ramsay und S. M. Till. *Determination of the Ground State Rotational Constants for Formaldehyde:  $\text{H}_2^{12}\text{CO}$  and  $\text{H}_2^{13}\text{CO}$* . J. Mol. Spect., **74**, 327-329 (1979)
- [Whi42] J. U. White. *Long Optical Paths of Large Aperture*. J. Opt. Soc. Am., **32**, 285-288 (1942)



# Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dieter Zimmermann für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und für die aufmerksame Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Peter Zimmermann danke ich dafür, dass er diese Arbeit im Promotionsverfahren begutachtet hat.

Markus Braune danke ich für die nette Zusammenarbeit und Unterstützung bei der praktischen Arbeit im Labor.

Sophie Kröger danke ich dafür, dass sie immer mit Rat und Tat zur Stelle war und für die gute Stimmung in der Arbeitsgruppe.

Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mathias Lau gilt mein Dank für die von ihm entwickelte Laborelektronik.

Für die von ihnen geschriebenen Programmen danke ich Rüdiger Brühl, Dirk Schwarzhans und Thomas Hensel.

Außerdem danke ich Herrn Prof. Uwe Becker für das lange Ausleihen eines Baratron-Druckmessgerätes.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie für die stete Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit.



Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde in

- AIP Conference Proceedings, 559, 287-9 (2001).  
(15th ICSLS. Berlin, 10.-14. Juli 2000)

veröffentlicht.

Des Weiteren wurde ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit auf folgenden Tagungen vorgestellt:

- Norddeutscher Lasertag in Hamburg, 1999
- Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bonn, 2000
- ECAMP in Berlin, 2001